

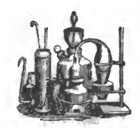




Pharmaceutisches Central-Blatt

für

1848.



Neunzehnter Jahrgang.

Erster Band,
von No. 1 bis No. 29.



Leipzig,
Verlag von Leopold Voss.

Pharmaceutisches Central Blatt.



5. Januar 1848. **№ 1.**

Redaction: *Dr.* **W. Knop.**

Atomgewichte und Aequivalente der einfachen Körper.

In einer früheren Periode haben ausgezeichnete Chemiker die Aufmerksamkeit besonders auf die Atomgewichte gerichtet, und die bis zu ihrer Zeit in der analytischen Chemie gemachten Erfahrungen benutzt, die zuerst von Berzelius ermittelten Zahlen auf einen wahrscheinlich höheren Grad der Annäherung zur Wahrheit zu bringen. Es ist hierdurch für diese Zeitschrift das Bedürfniss entstanden, den Jahrgang mit einer Uebersicht der verbesserten Zahlen zu beginnen. In den letztverflossenen Jahren sind Arbeiten dieser Art, wenigstens solche, welche nach Methoden ausgeführt wurden, über deren Sicherheit allgemein bekannte Erfahrungen dem Leser ein Urtheil über das gegebene Resultat gestatten, seltener geworden, häufiger hat man sich zur Bestimmung der Atomgewichte in neuerer Zeit, namentlich in Frankreich, der von Gay-Lussac zur Bestimmung des Silbers angewandten Methode bedient, über deren hierauf ausgedehnte Anwendbarkeit sich die Erfahrungen noch täglich erweitern. Es wurde hierdurch nöthig, die Tabelle mit einer Anzahl von Hinweisungen auf die Abhandlungen selbst zu versehen, die mit jedem Jahre zunahmen. Es darf wohl nicht unpassend erscheinen, wenn diese Hinweisungen jetzt hinweggelassen wurden, und in dieser Beziehung auf den vorigen Jahrgang, sowie auf die früheren verwiesen wird, zumal da in dem vorigen Jahrgange nur wenige auf Atomgewichte bezügliche Arbeiten enthalten sind.

Name des Körpers.	Zeichen.	Aequivalente.		Atomgewichte.	
		O=100	H=I	O=100	H=I
Aluminium	Al	170,900	13,694	170,900	27,388
Antimon	Sb	1612,903	129,239	806,452	129,239
Arsen	As	938,800	75,224	469,400	75,224
Baryum	Ba	855,290	68,533	855,290	137,066
Beryllium	Be	87,124	6,981	87,124	13,962
Blei	Pb	1294,645	103,738	1294,645	207,476
Boron	B	136,204	10,914	136,204	21,828
Brom	Br	999,020	80,098	499,810	80,098
Cadmium	Cd	696,767	55,831	696,767	111,662
Calcium, n. Dum., Erdm. u. Md.	Ca	250,000	20,000	250,000	40,000
Cerium	Ce	—	—	—	—
Chlor	Cl	443,280	35,517	221,640	35,517
Chrom	Cr	328,870	26,352	328,870	52,704
Didym	D	—	—	—	—
Eisen	Fe	350,000	28,000	350,000	56,000
— nach Svanberg, Norlin u. Berzelius	—	350,527	28,087	350,527	56,174
Erbium	E	—	—	—	—
Fluor	Fl	235,435	18,865	117,717	18,865
Gold	Au	2458,330	196,982	1229,165	196,982
Iod	I	1585,992	127,082	792,996	127,082
Iridium	Ir	1232,080	98,724	1232,080	197,448
Kalium	K	488,856	39,171	488,856	78,342
Kobalt	Co	368,650	29,539	368,650	59,078
Kohlenstoff n. Marchand u. Erdmann (für H=12,5)	C	75,000	6,000	75,000	12,000
— nach B.	—	75,120	6,019	75,120	12,038
Kupfer	Cu	395,600	31,699	395,600	63,398
Lanthan	La	—	—	—	—
Lithium	Li	81,660	6,543	81,660	13,086
Magnesium	Mg	158,140	12,671	158,140	25,342
Mangan	Mn	344,684	27,619	344,684	55,238
Molybdän	Mo	596,100	47,764	596,100	95,528
Natrium	Na	289,729	23,215	289,729	46,430
— nach Pelouze	—	287,170	22,973	287,170	45,946
Nickel	Ni	369,330	29,594	369,330	59,188
Niobium	Nb	—	—	—	—
Norium	No	—	—	—	—
Osmium	Os	1242,624	99,569	1242,624	199,138
Palladium	Pd	665,477	53,323	665,477	106,646
Pelopium	Pe	—	—	—	—

Name des Körpers.	Zeichen.	Aequivalente.		Atomgewichte.	
		O=100	H=I	O=100	H=I
Phosphor	P	392,041	31,414	196,021	31,414
— nach PELOUZE	—	400,300	32,024	200,150	32,024
Platin	Pt	1232,080	98,724	1232,080	197,448
Quecksilber nach ERDMANN u. MARCHAND	Hg	1250,000	100,000	1250,000	200,000
Rhodium	R	651,962	52,240	651,962	104,480
Ruthenium, nach CLAUS	Ru	651,000	52,163	651,000	104,326
Sauerstoff (für H=12,5)	O	100,000	8,000	100,000	16,000
Schwefel nach ERDM. und MARCHAND	S	200,000	16,000	200,000	32,000
Schwefel nach B.	—	200,750	16,086	200,750	32,172
Selen	Se	495,285	39,686	495,285	79,372
Silber	Ag	1349,660	108,146	1349,660	216,292
Silicium nach B.	Si	277,778	22,258	277,778	44,516
— n. EINBRODT u. HERM.	—	184,874	14,790	184,874	29,580
Stickstoff	N	175,060	14,027	87,530	14,027
Strontium	Sr	545,929	43,744	545,929	87,488
— nach PELOUZE	—	548,020	43,841	548,020	87,682
Tantal	Ta	1148,365	92,016	1148,365	184,032
Tellur	Te	801,760	64,244	801,760	128,488
Terbium	Tb	—	—	—	—
Thorium	Th	743,860	59,604	743,860	119,208
Titan	Ti	301,550	24,158	301,550	48,316
Uran	U	742,875	59,525	742,875	119,050
Vanadium	V	856,892	68,661	856,892	137,322
Wasserstoff	H	12,480	1,000	6,240	1,000
Wismuth	Bi	1330,377	106,600	1330,377	213,200
Wolfram	W	1188,360	95,221	1188,360	190,442
Yttrium	Y	—	—	—	—
Zink n. Ax. ERDMANN	Zn	406,591	32,579	406,591	65,158
Zinn	Sn	735,294	58,918	735,294	117,836
Zirkonium	Zr	419,728	33,632	419,728	67,264

Das Ilmenium ist in Folge der von ROSE kürzlich veröffentlichten Untersuchungen noch nicht aufgenommen.

Ueber Fäulnissproducte des Thiercaseins, v. P. ILJENKO.

Der Verf. hat seine früher gemeinschaftlich mit LASKOWSKY unternommene Untersuchung über die Fäulnissproducte des Käsestoffs

wieder aufgenommen. Bei jener Untersuchung wurde namentlich Bal- driansäure als ein solches Product im Limburger Käse erkannt. Ferner hat LIEBIG nachgewiesen, dass beim Schmelzen von Casein mit Kalihydrat Baldriansäure und Leucin erhalten werden. In den nachstehenden Mittheilungen zeigt der Verf., dass sich beim Faulen des Käsestoffs mit Wasser Buttersäure und Baldriansäure bilden, dass sich durch gebildetes Ammoniak ein Theil des Caseins in der Flüssigkeit auflöst und ausserdem wahrscheinlich Leucin in dieser Lösung enthalten ist.

Bei der Darstellung des Caseins, was zu den beabsichtigten Versuchen dienen sollte, wandte der Verf. zuerst die Methode an, die FIGUIER für die Analyse des Blutes vorgeschlagen hat. Frisch abgerahmte Milch wurde mit Kochsalz gesättigt und nach einigen Stunden ruhigen Stehens durch Leinwand und Papier filtrirt. Der ganze Fettgehalt bleibt auf dem Filter, während die übrigen Bestandtheile der Milch in dem gelblichen klaren Filtrat enthalten sind. Durch Aufkochen desselben scheidet sich nun das Casein in weissen Flocken, die man durch Auswaschen mit heissem Wasser leicht von anhängendem Kochsalze und Milchzucker befreien kann, aus. Das so dargestellte Casein war fast ganz frei von Fett, enthielt aber eine beträchtliche Menge (gegen 11,8 p. c.) unorganischer Bestandtheile. Diese Methode war bei Bearbeitung nicht sehr grosser Mengen sehr günstig, reichte aber für die bei dieser Untersuchung darzustellenden Mengen, indem 100 Pfd. in Arbeit genommen wurden, nicht aus.

Für so bedeutende Quantitäten eignet sich die von ROCHLEDER zuerst und nachher im Laboratorium zu Giessen sehr oft angewandte Methode besser. Der käufliche frische, durch freiwilliges Gerinnen der Milch dargestellte Käse wurde mit Wasser ausgewaschen, dann in kohlensaurem Natron ohne Erwärmen aufgelöst und 24 Stunden lang in Ruhe gelassen. Die in der Rahmschicht an der Oberfläche abgesetzte Fettmasse wurde abgenommen, darauf das Casein aus der klaren Lösung mit Schwefelsäure gefällt und letzteres mit Alkohol und Aether von den letzten Antheilen an Fett befreit. Es wurden auf solchem Wege 8 Pfd. reines Casein dargestellt, mit destillirtem Wasser übergossen und bei Sommerwärme und Luftzutritt ruhig hingestellt.

Nach Verlauf einer Woche war noch keine Gasentwickelung eingetreten, die Masse fing an Geruch zu verbreiten und die Flüssigkeit reagirte schwach alkalisch. Später trat Gasentwickelung ein, der Geruch wurde sehr stark und unangenehm, es entwickelte sich zugleich ein aus kohlensaurem Ammoniak und Schwefelammonium bestehendes Gas. Nach Verlauf von drei Wochen, während welcher Zeit die Flüssigkeit alle drei bis vier Tage abgegossen und durch neues Wasser ersetzt wurde, dauerte die Entwickelung dieser Gase fort, auch blieben die Flüssigkeiten immer alkalisch. Nach 2½ Monat hatte sich die Caseinmasse sehr vermindert. Alle gesammelten Flüssigkeiten wurden zusammengegossen, da sich die einzelnen Portionen sehr ähnlich verhielten. Sie hatten nach dem Filtriren eine

gelbliche Farbe, waren durchsichtig und gaben mit Essigsäure einen flockigen, weissen Niederschlag. Wurden sie mit Schwefelsäure und Alkohol gekocht, so bemerkte man sogleich den Geruch von den Aethern der flüchtigen fetten Säuren.

Flüchtige Producte des faulenden Caseins. 1. Ein flüchtiges Oel. Als die obige Flüssigkeit mit Schwefelsäure übersättigt, von dem hierdurch entstehenden Niederschlage abfiltrirt und der Destillation unterworfen wurde, ging ein Destillat über, in dem man Buttersäure und Baldriansäure unmittelbar durch den Geruch erkannte. Ausserdem enthielt es noch ein flüchtiges Oel von einem besonderen Geruche, was man auf folgende Weise von den flüchtigen Säuren trennte. Dieses saure Destillat wurde nämlich mit zweifach-kohlensaurem Natron gesättigt und in einer Retorte eingedampft. Auf solche Weise blieben die Säuren an Natron gebunden als Rückstand in der Retorte, während das Oel mit dem Wasser überging und darin aufgelöst blieb. Kocht man dieses riechende Wasser mit etwas Schwefelsäure oder Salpetersäure, so färbt es sich braungelb; beim Kochen mit Salzsäure bekommt es eine rosenfarbige Nuançe. Beim Schütteln mit vielem Aether nahm dieser das riechende Oel auf. Die ätherische Lösung war vollkommen farblos. Sie wurde von der wässrigen Flüssigkeit abgenommen und der Aether durch freiwillige Abdunstung entfernt; der Rückstand war ein braun gefärbtes Oel von sehr unangenehmem Geruche. Löst man es jetzt wieder in Aether auf, so ist die Lösung nicht mehr farblos, sondern gelbbraun gefärbt. Eine Veränderung, welche das Oel nur durch Berührung mit der Luft erlitten haben kann. In diesem veränderten Zustande hat es seine Flüchtigkeit behalten, ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol. Giesst man zu seiner alkoholischen Auflösung Wasser, so trübt sich die Lösung durch das sich ausscheidende Oel. Es scheint in diesem Zustande saure Eigenschaften zu haben; denn es löst sich in Kalilauge zu einer gelblichen Flüssigkeit auf. Näher konnte dieses Oel nicht untersucht werden.

2. Buttersäure. Der Rückstand in der Retorte, der die Natronsalze der flüchtigen Säuren enthielt, wurde nun mit Schwefelsäure zerlegt und destillirt. Das Destillat sättigte man mit kohlensaurem Baryt, dampfte es zur Trockne und behandelte es mit sehr wenig heissem Wasser, um den leichter löslichen buttersauren Baryt von dem baldriansauren zu trennen. Aus dieser Lösung setzten sich nachher kleine körnige Krystalle ab, die bei 100° getrocknet und darauf verbrannt wurden. Die erhaltenen Resultate sind:

	I.	II.				
C	31,11	30,98	8	=	600,00	30,89
H	4,59	4,30	7	=	87,50	4,50
O	15,47	15,65	3	=	300,00	13,45
BaO	48,83	49,07	1	=	954,85	49,16
	100,00	100,00			1942,35	100,00.

3. Baldriansäure. Nach Entfernung des buttersauren Baryts auf dem vorhin angegebenen Wege löste man den Rückstand in heissem Wasser. Da man keine Krystalle aus der concentrirten Lauge erhalten konnte, so dampfte man wiederum zur Trockne, behandelte den trocknen Rückstand mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser, und trennte den ungelöst hinterbleibenden Rest von der Flüssigkeit. Die Verbrennung dieser Substanz ergab die Zusammensetzung des baldriansauren Baryts wie folgt:

C	35,12	10	=	750,00	35,42
H	5,42	9	=	112,50	5,31
O	13,82	3	=	300,00	14,18
BaO	45,64	1	=	954,85	45,09
	100,00			2117,35	100,00.

Bei einem anderen, scheinbar übrigens unter ganz gleichen Umständen gebildeten Fäulnissproducte des Caseins erhielt der Verf. blos Buttersäure. Er enthält sich bei dem jetzigen Zustande unserer Kenntnisse eines Versuches, die Entstehung dieser Säuren aus der Zusammensetzung des dem Versuche unterworfenen Materials zu erklären.

Nicht flüchtige Producte. 1. Casein. Es ist schon oben angegeben, dass Säuren aus der vom faulenden Casein abgegossenen Flüssigkeit einen Körper in weissen Flocken fällten. Die Eigenschaften dieser Substanz stimmen mit denen des Caseins vollkommen überein. Auch durch absoluten Weingeist entsteht ein solcher Niederschlag von Casein. Die Löslichkeit des Caseins in der Flüssigkeit ist durch das Ammoniak, was sich bei der Fäulniss bildete, bedingt. Der durch Essigsäure gefällte Niederschlag, bei 120° getrocknet, hinterliess beim Verbrennen 4,3 p. c. Asche und lieferte bei der Verbrennung die folgenden unter I. angegebenen Zahlen, welche mit der Analyse des Caseins nach Mulder verglichen sind:

	I.	Nach Mulder.
Kohlenstoff	53,69	54,207
Wasserstoff	7,02	7,160
Stickstoff	15,03 u. 15,65	15,618
Sauerstoff } Schwefel }	—	23,015

2. Leucin. Nach Proust u. Braconnot ist die bei der Fäulniss des Käsestoffs sich bildende nicht flüchtige Substanz vorzugsweise Käseoxyd oder Aposepedin. Um dieses aus der obigen Flüssigkeit zu erhalten, wurde die letztere in einer Retorte nach Braconnot's Angabe eingedampft, vom ausgeschiedenen Casein getrennt und bis zum Syrup concentrirt. In diesem Zustande stellte der Rückstand ein braunes Extract dar, was nicht erstarrte, während Braconnot das Gegentheil angiebt. Beim Uebergiessen mit Weingeist blieb ein weisser pulveriger Rückstand zurück, während der Weingeist selbst eine gelbe Farbe annahm. Der mit Alkohol noch ferner ausgewaschene Rückstand wurde ziemlich weiss, pulverig, löste sich

in Wasser, stimmte aber in seinen Eigenschaften nicht mit dem von Braconnot beschriebenen Aposepedin überein. Galläpfelaufguss schlug die Substanz aus der wässrigen Lösung nieder und löste auch bei Ueberschuss den Niederschlag wieder auf, schwefelsaures Eisenoxyd aber, ferner Chlorcalcium, Chlorbarium und Platinchlorid gaben alle Niederschläge, was sie mit dem Aposepedin nicht thun sollen.

Aus den ersten Portionen Alkohol, womit die syrupdicke Lösung behandelt war, schied sich eine geringe Menge blättriger Krystalle ab, welche in Wasser sehr leicht löslich waren. Sie enthielten 10,42 Stickstoff, was mit dem Stickstoffgehalte des Leucins fast übereinstimmt. Der Verf. ist daher derselben Meinung wie Mulder und glaubt, dass das Aposepedin nichts weiter als ein unreines Leucin ist. Im vorliegenden Falle enthielt es jedenfalls noch Casein beigemengt. Auch muss man sich daran erinnern, dass Liebig beim Schmelzen des Caseins mit Kali Leucin und Baldriansäure erhielt. (*Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. LXIII. S.* 264—273.)

Ueber das Verhalten des Weingeistes im Verdauungsprocesse, von Bouchardat und Sandras.

Die Verff. haben eine Reihe von Versuchen angestellt, um auszumitteln, auf welchem Wege die weingeisthaltigen Getränke vom Organismus absorbirt werden, welche Veränderungen der Weingeist darin hervorbringt, und wie gross die Mengen davon sind, die unverändert aus demselben wieder austreten.

1. Versuch. Ein Hund, den man hatte aushungern lassen, nahm von einer aus 50 Grm. Mandelöl, 50 Grm. Brot, 50 Grm. Weingeist von 85 p. c. und $^1/_2$ Liter von Fett befreiter Bouillon bereiteten Brühe die Hälfte mit Widerwillen zu sich. Man konnte nach 2 Stunden kein Symptom von Trunkenheit oder Unwohlsein an dem Thiere bemerken. Der Hund wurde nach Verlauf dieser Zeit durch Zerschneiden des Rückenmarks getödtet. Im Magen fand man 51 Grm. einer halbflüssigen, deutlich nach Weingeist riechenden Brühe wieder. Im Dünndarme befand sich eine grünlich weisse, schleimige Masse, die kaum nach Weingeist roch. Man konnte ferner 12 Grm. des milchähnlichen Chylus, der frei von Weingeist zu sein schien, aufsammeln, die man mit Wasser verdünnte und destillirte. Das Destillat enthielt keine Spur von Weingeist. Mit Hülfe von Aether zog man aus diesem Chylus unverändertes Mandelöl aus.

2. Versuch. Einem Hunde, der 24 St. lang gehungert hatte, brachte man das folgende Gemisch, aus 150 Grm. Weingeist, 30 Grm. Mandelöl, 2 Grm. arabischem Gummi, 150 Grm. Wasser, bei. Der Oesophagus wurde dann unmittelbar unterbunden. Der Hund zeigte die deutlichsten Symptome der Trunkenheit und wurde durch Zerschneiden des Rückenmarks nach Verlauf von zwei Stunden getödtet. Der Magen und alle Eingeweide verbreiteten den Geruch des

Weingeistes. Man sammelte den Chylus, das Blut und die Galle. Der mit Wasser verdünnte und destillirte Chylus lieferte ein ganz und gar weingeistfreies Destillat. Das Blut wurde mit seinem doppelten Gewichte Wasser verdünnt und destillirt. Das Destillat hatte zwar einen schwachen Geruch nach Weingeist, doch konnte man denselben nicht bestimmt nachweisen. Das coagulirte Blut brachte man auf ein Filter, die hierbei erhaltene Flüssigkeit wurde mit 1 Grm. Schwefelsäure versetzt und destillirt. In dem Destillate fand sich keine Spur von Essigsäure.

3. Versuch. Zu diesem Versuche wurde ein Huhn gewählt. Die körnerfressenden Vögel nehmen eine mit Weingeist versehene Nahrung ohne Widerwillen auf und eignen sich daher zu dergleichen Versuchen viel besser als Hunde. Man gab einem grossen Huhne auf drei Mal und innerhalb einer Viertelstunde 20 Grm. Weingeist, welche Menge mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt wurde. Wenige Augenblicke nach der letzten Gabe fing das Thier an zu wanken, die Farbe des Kammes wurde immer dunkler, fast schwarz, und die Respiration unregelmässig. Es starb darauf an Asphyxie, und als man es am Halse zur Ader liess, erschien das arterielle Blut ebenso dunkel wie das venöse. Bei der Destillation des aufgesammelten Blutes erhielt man eine deutlich nach Weingeist riechende Flüssigkeit. Die Menge des darin enthaltenen Weingeistes war aber so gering, dass das Destillat kein geringeres spec. Gew. zeigte als reines Wasser. Das coagulirte Blut brachte man aufs Filter und wusch es mit Wasser. Die abgelaufenen Flüssigkeiten versetzte man mit 1 Grm. Schwefelsäure und unterwarf sie der Destillation. Das Destillat reagirte schwach sauer und enthielt eine sehr geringe Menge Essigsäure. Die im ganzen Darmcanale, der mit Wasser sorgfältig ausgewaschen wurde, enthaltenen Massen wurden ebenfalls destillirt und lieferten nur 5 Grm. Weingeist wieder. Man fand bei diesem, wie bei allen folgenden zu den Versuchen benutzten Thieren den Weingeist in der ganzen Ausdehnung des Darmcanals, doch rührt dieses nur davon her, dass man den Thieren ein Uebermaass davon gab, dessen sich die Natur auf diesem Wege entledigte.

4. Versuch. Man gab einem zweiten Huhne von 10 zu 10 Minuten wiederum portionenweise mit seinem gleichen Gewichte Wasser verdünnten Weingeist ein, bis es ebenfalls 20 Grm. bekommen hatte. Nach der dritten Gabe sah man deutlich Wirkung, der Kamm blieb aber noch hellroth. Erst nach der vierten Portion nahm der Kamm eine braunrothe Farbe an, allein die Asphyxie schritt nicht weiter. Nach Verlauf einer Stunde, von der ersten Gabe an gerechnet, fing das Thier an sich auf den Füssen zu halten. Es wurde durch Oeffnen der Carotis getödtet. Das arterielle Blut hatte eine dunklere Farbe wie gewöhnlich, und wurde wie vorhin destillirt, lieferte aber weder eine Spur von Alkohol noch von Essigsäure.

5. Versuch. Man setzte zwei ausgehungerten Enten ein Futter aus 60 Grm. Alkohol und 140 Grm. Wasser und Brot vor, was

sie von selbst bis auf ein Viertel zu sich nahmen. Sie zeigten nachher alle Symptome der Trunkenheit und wurden durch Oeffnen der Carotis getödtet. Das arterielle Blut hatte eine dunkle Farbe, bei der Destillation mit Wasser lieferte es eine schwach nach Weingeist riechende Flüssigkeit. Das coagulirte Blut wurde mit Weingeist gewaschen, die abgelaufenen Flüssigkeiten versetzte man wiederum mit Schwefelsäure und destillirte. Das Destillat enthielt Spuren von Essigsäure.

6. Versuch. Man gab einem alten Hahne zwei Tage lang ein Futter, was aus Brot und mit $^1/_4$ Weingeist versetztem Wasser bestand. Er frass dasselbe begierig, während zwei mit ihm zugleich eingesperrte Hühner nur mit Widerwillen daran gingen. Der Hahn befand sich zwei Tage lang in ununterbrochener Trunkenheit. Man konnte aus der Farbe des Kammes schliessen, dass er während dieser Zeit oftmals nahe daran war, an Asphyxie zu sterben. Am dritten Tage, als er zu sterben drohte, öffnete man die Carotis. Das ausfliessende Blut war schwarz. Man mischte es mit Wasser und destillirte es. Das coagulirte Blut wusch man mit Wasser und destillirte die mit Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit ebenfalls. Das erstere Destillat enthielt eine Spur von Alkohol, das letztere von Essigsäure.

7. Versuch. Man brachte zwei nüchternen Enten und zwei Hühnern portionenweise und in Zwischenräumen von einer Viertelstunde im Ganzen 10 Grm. Weingeist, die mit eben so viel Wasser verdünnt waren, bei. Man nahm sehr bald Zeichen der Trunkenheit wahr. Man öffnete die Carotis nnd verfuhr mit dem Blute genau wie vorhin und fand Spuren von Weingeist. Gleichfalls wurde etwas Essigsäure nachgewiesen, indem man in diesem Falle das Destillat mit etwas Kali sättigte, zur Trockne brachte und durch Erwärmen des Rückstandes mit Schwefelsäure und Weingeist Essigäther durch den Geruch erkannte.

8. Ein erwachsener, an geistige Getränke gewöhnter Mann erhielt in einer Viertelstunde 200 Grm. Weingeist, die mit 400 Grm. Wasser verdünnt waren. Das ausgeathmete Gas leitete man durch einen mit einer Kältemischung stark abgekühlten Condensationsapparat. Die hierin verdichtete Flüssigkeit enthielt nur Spuren von Weingeist. Der Harn und die übrigen Secrete enthielten nichts davon.

9. Ein Erwachsener trank auf einmal ein halbes Liter Rothwein, der 10 p. c. Weingeist enthielt. Man leitete das ausgeathmete Gas eine Stunde lang durch den Condensationsapparat und fand nachher nur Spuren von Weingeist in der verdichteten Flüssigkeit wieder.

10. Ein Mann, der eine grosse Menge Punsch zu sich genommen hatte, so dass er einer Asphyxie Gefahr lief, wurde an der Jugularis zur Ader gelassen. Er erhielt dann eine ammoniakhaltige Medicin und wurde nach Verlauf einer Stunde von Neuem zur Ader gelassen. Das Blut des ersten Aderlasses lieferte bei der Destilla-

tion einige Spuren von Weingeist, in dem vom zweiten konnte man nichts davon finden. Vom Blute des ersten wie von dem des zweiten Aderlasses brachte man eine Quantität aufs Filter, wusch mit Wasser, versetzte die abfliessende Flüssigkeit mit Schwefelsäure und destillirte. Aus dem Blute vom ersten Aderlass erhielt man mit dem Destillate eine Spur Essigsäure, in dem vom zweiten konnte diese Säure nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, wiewohl auch hier das Destillat sauer reagirte.

In dem Rückstande, der nach diesen Destillationen in den Retorten hinterblieb, glauben die Verff. auch eine geringe Menge Traubenzucker nachgewiesen zu haben. (*Ann. de Chim. et de Phys. T. XXI. p.* 448—457.)

Ueber den Traubenzucker, von Dubrunfaut.

Wir fassen unter der Benennung Traubenzucker, sowie die französischen Chemiker unter dem Ausdrucke Glucose, noch meistens alle die unvollkommen krystallisirenden Zuckerarten zusammen, welche man aus Früchten, Honig und diabetischem Harne, oder durch Behandeln von Stärke mit Schwefelsäure oder Malzaufguss darstellt. Biot glaubte schon früher den durch Malzaufguss aus Stärke entstehenden Zucker vom Traubenzucker unterscheiden zu müssen, indem er bemerkte, dass derselbe bei der optischen Prüfung die Polarisationsebene zwar in demselben Sinne, aber stärker ablenkt, als der Traubenzucker anderen Ursprungs. Der Verfasser hat den mit Malz bereiteten und nach dem Verfahren von Guérin mit Weingeist gereinigten Traubenzucker optisch geprüft. Dieser Zucker scheint, wie der Zucker aus Rosinen, rhomboëdrische Krystalle zu bilden, und liefert bei der Gährung eben so viel Weingeist als jener. Er ist aber ein wenig schwerer in Weingeist löslich und weniger leicht beim Kochen mit Wasser und durch Alkalien veränderlich als der Rosinenzucker. Seine frisch bereitete Auflösung ändert nicht, wie die des Rosinenzuckers, nach Verlauf einiger Stunden ihr Rotationsvermögen. Kocht man diesen Malzzucker aber einige Zeit mit verdünnter Schwefelsäure, so geht er in eine Zuckerart über, die vom Rosinenzucker nicht unterschieden werden kann. Derselbe Zucker entsteht als erstes gährungsfähiges Product zu Anfange der Einwirkung von Säuren auf Stärke, als Endproduct dagegen bei der Einwirkung von stickstoffhaltigen Substanzen auf dieselbe Substanz. Man findet ihn unter den freiwilligen Zersetzungsproducten der Stärke, die Saussure studirte, ebenso findet man ihn unter den Stoffen, die bei der Ueberführung der Kartoffelstärke durch Malz nach dem vom Verf. angegebenen Verfahren entstehen, sowie endlich auch in den gährungsfähigen heissen Auszügen der Getreide. Der aus Kartoffelstärke nach Jaquelain bereitete Zucker ist ein Gemenge von gleichen Theilen zweier Zuckerarten, wovon die eine dreimal so stark ablenkt als die andere. Bringt man dieses Gemenge zum Gäh-

ren, so werden beide Gemengtheile zugleich angegriffen; das Gemenge verhielt sich optisch dabei wie ein einfacher Zucker. Wenn man das Rotationsvermögen der verschiedenen direct oder indirect gährungsfähigen Substanzen, die durch Umwandlung der Kartoffelstärke entstehen, misst und auf solche Mengen Zucker zurückführt, die ein und dieselbe Menge Weingeist bei der Gährung liefern, so erhält man einige bemerkenswerthe Resultate, welche der Verf. schon früher (Centralbl. 1847. S. 783) in einer kurzen Notiz mitgetheilt hat. (*Ann. de Chim. et de Phys. T. XXI. p.* 178—180.)

Ueber Reinigung des Leuchtgases, von J. R. Johnston.

J. R. Johnston erhielt ein Patent auf die folgende Methode der Reinigung des Leuchtgases. Unter den Verunreinigungen des auf den Gaswerken dargestellten ölbildenden Gases findet sich, nachdem das Gas durch die Condensatoren hindurchgegangen und bevor es in den Reinigungsapparat mit Kalk tritt, immer Ammoniak in Verbindung mit verschiedenen flüchtigen Säuren, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Blausäure. Wenn das Gas nun den Kalkbehälter verlässt, so ist das Ammoniak kaustisch geworden und es wird bis jetzt gewöhnlich in wässrige Flüssigkeiten verdünnter Säuren oder Lösungen von Metallsalzen geleitet. Die Anwendung solcher Waschapparate erfordert eine grössere Druckkraft und kann dadurch hinderlich werden. Der Verfasser findet, dass alle diejenigen Substanzen, die man bisher in Lösungen angewandt hat, im festen, aber feuchten Zustande dieselben Dienste leisten. Man kann feste Borsäure, Phosphorsäure, zweifach-schwefelsaures Kali oder Natron oder Ammoniak oder Krystallwasser enthaltende Metalloxydsalze mit dem besten Erfolge anwenden. Man wählt der Wohlfeilheit wegen den Eisenvitriol in dem festen und feuchten Zustande, so wie er im Handel vorkommt, pulvert ihn und wendet ihn in derselben Weise an, wie man sich in der sogenannten trocknen Reinigung durch Kalk des Kalkhydrats bedient. Diesen mit Eisenvitriol, den man noch etwas anfeuchtet, versehenen Apparat durchstreicht das Gas, bevor es zum Kalk gelangt, wobei die Säuren, an welche das Ammoniak gebunden ist, von den Metalloxyden aufgenommen werden und auch zum Theil noch (wenigstens die Blausäure) nutzbare Nebenproducte liefern.

Eine zweite Verbesserung hat der Verf. in der Behandlung der ammoniakalischen Flüssigkeiten, die man auf den Gaswerken erhält, gemacht, wobei man nicht so wie bei dem gewöhnlichen Verfahren dem entweichenden Schwefelwasserstoffe ausgesetzt ist. Man bringt die ammoniakalischen Flüssigkeiten in einen Apparat von der Einrichtung eines Dampfkessels und treibt nun durch Erhitzen der Flüssigkeit das mit dem Wasserdampfe und zwar gleich zuerst mit entweichende Schwefelammonium aus, was man in eine Auflösung von Eisenvitriol leitet. Auch kann man dazu ein Mangansalz oder Kalkmilch anwenden. Bei dem Gebrauche der Metallsalze hat man den

Vortheil, dass man nur ein Gefäss zur Reinigung bedarf, während bei Kalk noch ein zweites nöthig ist, was mit verdünnter Säure gefüllt ist, um das frei werdende Ammoniak aufzunehmen. Sobald das Schwefelammonium ausgetrieben ist, sättigt man die aus dem Dampfkessel ausgegossene Flüssigkeit mit einer Säure und dampft die Lösung des Ammoniaksalzes in Bleigefässen ab, oder man treibt das noch darin enthaltene kohlensaure Ammoniak ebenfalls durch fortgesetztes Kochen aus und leitet es in verdünnte Säuren. Hat man es mit solchen ammoniakalischen Flüssigkeiten zu thun, die eine grössere Menge von fixen Ammoniaksalzen enthalten, so wirft man mit denselben eine Quantität Schwefelcalcium in den Dampfkessel und treibt das durch Wechselzersetzung mit den Ammoniaksalzen entstehende Schwefelammonium, nebst dem ohnehin schon darin enthaltenen, so wie es oben angegeben ist, aus. (*Chem. Gaz.* 1847. *p.* 453—456.)

Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure durch Talkerde und die der letzteren durch phosphorsaures Natron, von Weber.

Wenn man geglühte phosphorsaure Talkerde, oder die phosphorsaure Ammoniaktalkerde in Säuren auflöst und nachher mit Ammoniak fällt, was bei der Analyse häufig geschehen ist, so bieten beide Verbindungen nachher eine bis jetzt nicht beobachtete Eigenthümlichkeit dar, die bei den Bestimmungen der Talkerde und der Phosphorsäure Fehler veranlassen muss. Aus solchen Lösungen kann man nämlich die phosphorsaure Talkerde nicht vollständig wieder durch Ammoniak fällen, es bleibt Magnesia in Lösung, die erst bei Zusatz von phosphorsaurem Natron niederfällt. Der auf solche Weise mögliche Fehler kann gegen 2—8 p. c. betragen. Wenn viele ammoniakalische Salze in der Lösung enthalten sind, so ist die Fällung durch Ammoniak vollständiger als im entgegengesetzten Falle. Ueber dieses Verhalten angestellte Versuche haben nun gelehrt, dass die Ursache dieser Löslichkeit der phosphorsauren Talkerde in der ammoniakalischen Flüssigkeit darin liegt, dass durch das Glühen die dreibasische Phosphorsäure in zweibasische übergeht, welche mit der Talkerde nicht so unlösliche Verbindungen bildet, wie die dreibasische Säure. Wenn man pyrophosphorsaure Salze mit Säuren behandelt, so geht die Phosphorsäure zwar in dreibasische über, dieses findet aber sehr langsam und unvollkommen statt. Am besten geschieht es durch Anwendung von concentrirter Schwefelsäure. Bei zwei Versuchen, aus der Lösung von pyrophosphorsaurem Natron die Phosphorsäure durch Talkerde zu bestimmen, wurden einmal statt 100 p. c. 95,26 p. c., ein andermal 94,34 p. c. $2\ MgO + PO_5$ erhalten, während man aus der Auflösung vom dreibasisch phosphorsauren Natron die entsprechende Menge derselben Verbindung genau erhielt. Nach der zur Ueberführung der zweibasischen Phosphorsäure in drei-

basische versuchten Behandlung derselben mit Salzsäure erhielt man statt 100 p. c. 98,32 p. c. 2 MgO + PO_5, mit Salpetersäure 98,17 p. c., mit concentrirter Schwefelsäure 99,43 p. c. Es ist hieraus leicht begreiflich, wie bei Auflösung der geglühten phosphorsauren Talkerde dieselben Umstände obwalten können.

Mit der phosphorsauren Ammoniaktalkerde verhält es sich nun so, dass durch Säuren aus derselben auf nassem Wege die zweibasische Säure oder die Pyrophosphorsäure entsteht. Die Säure nimmt das dritte hinzugetretene Atom der Basen, das Ammoniak, zuerst hinweg und scheidet darauf zweibasische Phosphorsäure ab, die frei in der Lösung bleibt. Diese auf nassem Wege gebildete Pyrophosphorsäure geht unter dem Einflusse von Säuren leichter in dreibasische Säure über wie die geglühte, und der Verlust an Talkerde beim nachherigen Fällen mit Ammoniak ist daher nicht so gross wie bei der geglühten phosphorsauren Talkerde. Dass indessen auch hierbei noch immer pyrophosphorsaure Talkerde in Lösung bleibt, kann man leicht durch die Reaction des salpetersauren Silbers auf beide hier in Rede stehende Phosphorsäuren finden. Aus der Flüssigkeit nämlich, die man durch Auflösen von phosphorsaurer Ammoniaktalkerde in verdünnter Salpetersäure, Zusatz von überschüssigem Ammoniak, Abfiltriren des Niederschlags und Hinzufügung von salpetersaurem Silber erhält, fällt nun bei sehr vorsichtigem Neutralisiren des noch überschüssigen Ammoniaks mit Salpetersäure ein, wenn auch geringer, weisser Niederschlag von phosphorsaurem Silber. Bei geglühter phosphorsaurer Talkerde ist dieser Niederschlag reichlicher.

Man verfährt, um aus pyrophosphorsaurer Talkerde die darin enthaltenen Bestandtheile wieder vollständig zu fällen, am besten, sie mit concentrirter Schwefelsäure eine zeitlang zu erhitzen. Der Verlust ist dann, wenn man nachher wieder mit Ammoniak fällt, nur gering. (*Journ. f. prakt. Chem. Bd.* 42. *S.* 206—209.)

Analysen einiger nickelhaltiger Riechelsdorfer Hüttenproducte, von G. F. Wille.

Bei der immer mehr zunehmenden Anwendung des Nickels für technische Zwecke ist es von Interesse, die Beschaffenheit der Nickelerze und der bei deren Verarbeitung fallenden Producte genauer zu kennen. Der Verf. hat daher die nachfolgenden Hüttenproducte analysirt.

1. Schwarzkrätzkupfer. Auf der Riechelsdorfer Hütte erhält man durch Zusammenschmelzen der beim Gaarmachen des dortigen Kupfers fallenden Gaarkrätze ein nickelhaltiges Schwarzkupfer (Schwarzkrätzkupfer), welches neben Kupfer und Schwefel noch Eisen und Nickel in den unten unter Analyse I. angegebenen Mengen enthält.

2. Gaarkupfer. Das aus diesem Schwarzkrätzkupfer dargestellte Gaarkupfer enthielt dieselben Bestandtheile, deren Quantitäten unter Analyse II. aufgeführt sind.

3. Gaarkupfer. Die unten mit IIIa u. b bezeichneten Analysen sind mit einem nickelhaltigen Gaarkupfer angestellt, welches auf der Friedrichshütte zu Riechelsdorf aus Gaarkrätze erhalten wurde, und aus zwei Scheiben (obere und untere) bestand. Die von der oberen Scheibe ist mit a, die von der unteren mit b überschrieben. Die Bestandtheile sind dieselben wie die der vorigen Producte.

4. Gaarkupfer. Die unter IVa und b aufgeführten Analysen sind mit der oberen und unteren Scheibe von auf der Friedrichshütte zu Riechelsdorf aus gewöhnlichem Schwarzkupfer gewonnenem Gaarkupfer angestellt. Die obere Scheibe, deren Analyse mit a bezeichnet ist, enthielt neben Kupfer noch Nickel, Eisen, Sauerstoff, etwas Arsen nnd Kobalt. Diese Kupferscheibe war auf der Oberfläche ganz zellig und mit sehr feinen, fast schwarzen, glimmerähnlichen, glänzenden Blättchen und octaëdrischen Krystallen bedeckt. Die untere Scheibe b enthielt dieselben Bestandtheile, war auf der Oberfläche weniger zellig als die vorige obere Scheibe und enthielt auch weniger von den glimmerähnlichen Blättchen.

	I.	II.	IIIa.	IIIb.	IVa.	IVb.
Schwefel	7,0	5,10	1,19	0,10	—	—
Kupfer	71,0	76,80	83,25	96,98	83,00	87,85
Eisen	11,0	4,00	3,40	0,20	0,80	0,30
Nickel	10,0	13,60	12,82	2,99	12,10	7,85
Sauerstoff	—	—	—	—	3,70	2,58
Kobalt u. Arsen	—	—	—	—	Spur	Spur
Verlust	1,0	0,50	—	—	0,40	1,52
	100,0	100,00	100,66	100,27	100,00	100,00.

(*Journ. f. prakt. Chem. Bd.* 42. *S.* 189—193.)

Untersuchung der Quellenabsätze des Alexisbades am Harz, von Rammelsberg.

Die Badequelle zu Alexisbad fliesst aus einem alten, im Uebergangsgebirge angesetzten Stollen, der einen von Ost nach West streichenden, Schwefelkies führenden Gang durchsetzt. Ihre Temperatur ist 8,1. Aus dieser Quelle setzt sich ein hellbrauner Ocher ab, der sich in Säuren mit Hinterlassung von etwas Quarzsand auflöst. Die organische Substanz (Quellsäure etc.), wovon er etwas enthielt, wurde nicht näher untersucht. Dieser Ocher ist sehr arsenhaltig, man erhält schon aus einem Grm. desselben deutliche Reaction im Marsh'schen Apparate. Kocht man den Ocher mit Kalilauge, so kann man mit der alkalischen Flüssigkeit durch Silbersalze, Kupfersalze und Schwefelsäure die Gegenwart von Arsen-

säure nachweisen. Die Zusammensetzung dieses Ochers ist in der unten aufgeführten Analyse I. enthalten.

Die Trinkquelle zwischen Alexisbad und Mägdesprung im Selkethale fliesst aus einem Stollen, der einen Spatheisenstein, Quarz und Kalkspath, ferner Bleiglanz und Blende führenden Gang durchsetzt. Der Ocher dieser Quelle ist ein Eisenoxydsilicat, was mit Säuren eine Gallerte bildet. Auch ist in dem Absatze etwas kohlensaures Eisenoxydul enthalten. Der Mangangehalt dieses Ochers ist grösser als in dem vorigen, der Gehalt an Kupfer, Zinn u. Arsen aber sehr gering, so dass zur Analyse 300 Grm. des Ochers erforderlich waren. Nach den Analysen von Bley u. Trommsdorff enthalten 16 Unzen des Trinkwassers 0,4 Grm. kohlens. Eisenoxydul. Nimmt man an, dass im Wasser Arsen und Eisen in demselben Verhältnisse enthalten seien, wie es den nachfolgenden Analysen zufolge in dem Ocher der Fall ist, so enthalten 200 Pfd. Wasser 0,025 Gran oder $^1/_{62000000}$ seines Gewichtes Arsen. Die Analyse des Ochers aus dem Trinkwasser ist mit II. bezeichnet.

	I.	II.
Wasser u. organ. Substanz	26,330	23,930
Quarzsand	6,020	6,710
Lösliche Kieselsäure	0,430	6,910
Eisenoxyd	65,300	53,880
Eisenoxydul	—	1,680
Manganoxyd	0,760	6,950
Kalkerde	0,150	0,400
Talkerde	0,040	0,120
Arsen	0,958	0,025
Kupfer	0,017	} 0,001
Zinn	0,003	
Kohlensäure	—	1,360
	100,008	101,966.

(*Poggend. Ann. Bd. LXXII. S.* 571—575.)

Kleinere Mittheilungen.

Ueber einen Meteorstein, von B. Sillimann. Sillimann erhielt einen im October 1846 zu Concord in New-Hampshire gefallenen Meteorstein, dessen Fall beobachtet wurde. Er gehört zu den kleinsten Meteoren, soweit auf unsere Erde gefallene Massen bekannt sind, indem das Gewicht des ganzen Stückes ausser einigen geringen Fragmenten nur $370^1/_2$ Grain wiegt. Die Oberfläche dieses Meteors ist überall mit einem grauweissen Schmelz überzogen und zeigt hier und da dunkelbraune Flecken. Diese glasartige Beschaffenheit erstreckt sich ziemlich tief nach Innen. Das Innere selbst ist schlackenähnlich, wie die durch theilweises Schmelzen von Feldspath erhaltene Fritte, und voller kleiner und zuweilen auch grösserer Blasenräume. Dieser blasigen Beschaffenheit halber konnte von ganzen Stücken das spec. Gew. nicht genommen werden. Die Härte ist 6,5, der Stein ritzt den Feld-

spath sehr leicht. Der grössere Theil dieses Steins ist ganz weiss und zeigt auf dem Bruche Glasglanz. Die äussere Kruste ist nicht, wie sonst gewöhnlich bei Meteoren, von dunkler Farbe, sie ist vielmehr farblos, was seinen Grund in dem Mangel an Metallen hat. Der Stein zeigt in jeder Hinsicht Merkmale einer bedeutenden Erhitzung. Die braunen Eisenflecke, die sich auf der Oberfläche finden, sind sehr sparsam und der Magnet zieht nicht die geringste Spur aus dem gepulverten Minerale aus. Vor dem Löthrohre fand man Kieselerde, Natron und Talkerde. Die Analyse des Steines ergab als Bestandtheile 12,076 Talkerde, 2,218 Natron und 84,973 Kieselsäure. Diese Zahlen führen zu der Formel MgO, 3 Si O₃ + NaO Si O₃. Eine dieser Formel ziemlich nahe liegende Zusammensetzung hat Shepard bei einem im Meteore von Bishopville in Carolina enthaltenen Minerale gefunden, was er mit dem Namen Chladuit belegt hat. (*Sillim. americ. Journ. Vol. VI. p.* 353—356.)

Ueber Darstellung des Chlors im Grossen, nach Ch. T. Dunlop. Für fabrikmässige Darstellung des Chlors erhielt Ch. T. Dunlop zu Glasgow ein Patent auf folgende Methode: Man bringt irgend ein salzsaures Salz mit einem salpetersauren, oder Salzsäure und Salpetersäure zusammen. In ersterem Falle wendet man mit jenem Material auch noch Schwefelsäure an und erhitzt. Der Erfinder der Methode nimmt Kochsalz, Chilisalpeter und Schwefelsäure. Durch Erhitzen dieses Gemisches treibt man daraus Salzsäure, Stickoxyd und Chlor aus, die man zunächst durch einen mit Schwefelsäure versehenen Condensator, dann durch einen mit Wasser versehenen Waschapparat hindurch gehen lässt. Die Schwefelsäure nimmt das Stickoxydgas auf und das Wasser die Salzsäure, worauf das gereinigte Chlor zurückbleibt. Die mit Stickoxyd beladene Schwefelsäure wird nun wieder zur Darstellung von Salpetersäure benutzt. Zu dem Ende erhitzt man dieselbe nach dem Zusatze von Wasser in einem passenden Gefässe, und treibt dadurch das Stickoxydgas aus, was man nun zugleich mit Luft und Wasserdampf in einen Condensator überführt. Hierdurch verwandelt sich dasselbe in Salpetersäure, die man von Neuem zur Darstellung des Chlors benutzen kann. Zuweilen lässt der Erfinder dieser Methode das Stickoxydgas in eine Kammer treten, in welcher sich Schwefelwasserstoff befindet. Er erhält dann schwefelsaures Ammoniak und abgeschiedenen Schwefel. (*Chemic. Gazette* 1847. *p.* 434—435.)

Ueber eine einfache Methode, die Gegenwart von Bohnenmehl im Getreidemehl nachzuweisen, von Lassaigne. Die Samenhülle der kleinen weissen Bohne enthält eine geringe Menge von Gerbstoff. In den Schminkbohnen findet sich kein Gerbstoffgehalt, doch ist es möglich, dass auch andere Feldfrüchte aus der Classe der Leguminosen gerbstoffhaltig sind. Jedenfalls kann die Reaction eines Gemisches der Auflösungen von einem Eisenoxydulsalze und einem Oxydsalze auf Gerbstoff benutzt werden, das Getreide- und Maismehl auf seine Reinheit zu prüfen, da in beiden kein gerbstoffhaltiger Körper enthalten ist. Mischt man zu dem zu untersuchenden Mehle ein Paar Tropfen von einer Eisenvitriollösung, die einige Zeit an der Luft gestanden hat, so färbt sich Getreidemehl nur blassgelblich, Schminkbohnenmehl orangegelb, das von weissen Bohnen (*féveroles*) nimmt sogleich eine grünliche Farbe an. Diese Färbung kann man noch erkennen, wenn das Bohnenmehl auch nur 10—12 p. c. in einem Getreidemehle ausmacht. (*Journ. de Chim. méd.* 3. *Sér.* 3. *p.* 633—634.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**



Pharmaceutisches Central Blatt.

12. Januar 1848. **№ 2.**

Redaction: ***Dr.* W. Knop.**

Ueber einige flüchtige Zersetzungsproducte des Albumins, Fibrins, Caseins und Leims durch sauerstoffreiche Körper, von G. Guckelberger.

Guckelberger hat das Albumin, Fibrin, Casein und den Leim dem oxydirenden Einflusse eines Gemisches von Schwefelsäure mit Chromsäure und mit Braunstein ausgesetzt, und die hierdurch entstehenden Zersetzungsproducte näher untersucht. Es folgen hier zunächst die auf das Casein bezüglichen Mittheilungen. Das zu der Untersuchung dienende Casein war durch Gerinnenlassen von abgerahmter Milch erhalten und durch Auswaschen und Auspressen von der Molke befreit. Es wurde nach dieser Behandlung in eine auf 60—80° erhitzte Lösung von kohlensaurem Natron eingetragen, worauf man die entstandene Lösung mehrere Stunden lang bei dieser Temperatur stehen liess. Die sich nach Verlauf dieser Zeit bildende Haut wurde dann abgenommen und die nur wenig trübe Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Den Niederschlag wusch man wiederholt mit Wasser, bis letzteres beim Pressen klar ablief. Eine Probe von solchem Käsestoff enthielt nur noch Spuren von Fett, und daher behandelte man denselben nicht mit Aether und Weingeist. Man mischte den trocknen Käsestoff in den weiter unten angegebenen Verhältnissen zuerst mit Schwefelsäure und Braunstein, dann aber auch mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure und unterwarf das Gemisch der Destillation. Das Destillat, was den Gegenstand

dieser Untersuchung ausmacht, enthielt bei der Zersetzung des Caseins durch Braunstein und Schwefelsäure:

1)	Aldehyd der Essigsäure	$C_4\ H_3\ O,\ HO$
2)	„ „ Metacetonsäure?	$C_6\ H_5\ O,\ HO$
3)	„ „ Buttersäure	$C_8\ H_7\ O,\ HO$
4)	Bittermandelöl	$C_{14}\ H_5\ O_2,\ H$
5)	Ameisensäure	$C_2\ H\ O_3,\ HO$
6)	Essigsäure	$C_4\ H_3\ O_3,\ HO$
7)	Metacetonsäure	$C_6\ H_5\ O_3,\ HO$
8)	Buttersäure	$C_8\ H_7\ O_3,\ HO$
9)	Baldriansäure	$C_{10}\ H_9\ O_3,\ HO$
10)	Capronsäure	$C_{12}\ H_{11}\ O_3,\ HO$
11)	Benzoësäure	$C_{14}\ H_5\ O_3,\ HO$

Bei der Zersetzung des Caseins durch chromsaures Kali und Schwefelsäure:

1)	Aldehyd der Metacetonsäure?	$C_6\ H_5\ O,\ HO$
2)	Bittermandelöl (geringe Menge)	$C_{14}\ H_5\ O_2,\ H$
3)	Ameisensäure (geringe Menge)	$C_2\ H\ O_3,\ HO$
4)	Essigsäure	$C_4\ H_3\ O_3,\ HO$
5)	Buttersäure	$C_8\ H_7\ O_3,\ HO$
6)	Baldriansäure	$C_{10}\ H_9\ O_3,\ HO$
7)	Benzoësäure m. Sp. v. Capronsäure?	
8)	Benzoësäure	$C_{14}\ H_5\ O_3,\ HO$
9)	Blausäure	$C_2\ N,\ H$
10)	Valeronitril	$C_{10}\ H_9\ N$
11)	Ein schweres nach Zimmt riechendes Oel	
12)	Metacetonsäure	$C_6\ H_5\ O_3,\ HO.$

Die Belege dafür sind in Folgendem enthalten:

Behandlung von Casein mit Braunstein und Schwefelsäure. Man verdünnt 4½ Th. englische Schwefelsäure mit ihrem doppelten Gewichte Wasser, und trägt, sobald sie auf 40—50° erkaltet ist, 1 Th. von so fein wie möglich gepulvertem Käsestoff unter stetem Umrühren ein, der sich innerhalb einiger Stunden vollkommen löst. Diese Lösung hat je nach der Temperatur der Schwefelsäure eine violette oder braune Farbe. Man lässt sie einen Tag lang stehen, nimmt das Fett, was oben schwimmt, ab, setzt dann noch ein Quantum Wasser hinzu, mischt die Flüssigkeit mit drei Theilen in eine Retorte gebrachten Braunstein, und setzt noch so viel Wasser dazu, dass auf 1 Th. Käsestoff 30 Th. Wasser kommen. Es ergab sich als vortheilhaft, den Braunstein nicht auf einmal anzuwenden, sondern die Destillation vielmehr erst mit der Hälfte der angegebenen Quantität zu beginnen und so lange fortzusetzen, als das Destillat noch reichhaltig genug übergeht, dann aber erst die andere Hälfte Braunstein in die Retorte mit einer passenden Menge Wasser zu bringen und die Destillation mit dem Rückstande zu erneuern. Man muss sehr gut abkühlen.

Eigenschaften des Destillats. Die bei der Destillation des Käsestoffs mit Braunstein und Schwefelsäure übergehende Flüssigkeit hat, bis etwa die Hälfte übergegangen ist, einen scharfen, zum Husten und zu Thränen reizenden Geruch. Später wird derselbe milder und zu Ende durch den nach Blausäure ersetzt. In dem fast farblosen und klaren Destillate schwimmen einige weisse Flocken.

Die flüchtigen Säuren. Man sättigte das rohe Destillat mit Kreide und destillirte von der vollkommen neutralen Flüssigkeit die Hälfte ab. Den Rückstand dampfte man ein, schied mittels kohlensauren Natrons den Kalk ab, und zerlegte nachher die Natronsalze der Säuren durch Schwefelsäure. Man erkannte sogleich Buttersäure und Baldriansäure am Geruche.

Die nicht sauren Producte waren in dem von der Kalksalzlösung abgetriebenen Destillate enthalten. Es war vollkommen neutral, wurde am Luftzutritt aber bald sauer und verhielt sich zu Reagentien, zu Kali, Silberlösung, wie eine Aldehydlösung. Diese Flüssigkeit wurde durch wiederholte Destillation concentrirt. Man erhielt dann ein milchiges Wasser, auf dessen Oberfläche ein gelbes Oel von äusserst scharfem Geruche schwamm. Nach der Trennung dieser oberen Oelschicht setzte sich aus dem Wasser ein schweres Oel zu Boden, wodurch letzteres sich klärte. Dieses Oel verwandelt sich am Luftzutritt in weisse Krystalle.

Trennung der nicht sauren Producte. Man brachte das gelbe Oel in einen Kolben, der mit einem etwas aufsteigenden Ableitungsrohre für die Dämpfe versehen war, um dadurch ein Zurückfliessen der minder flüchtigen Producte zu bewerkstelligen. Man erhitzte den Kolben mittels eines Wasserbades zuerst auf 40°. Der Inhalt des Kolbens gerieth ins Sieden und entwickelte Dämpfe, die sich zu einer leicht beweglichen, farblosen, mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbaren Flüssigkeit condensirten, die den erstickenden Geruch des Gemisches im höchsten Grade hatte. Als die Temperatur des Wasserbades auf 50° gestiegen war, und die Flüssigkeit im Kolben zu sieden nachliess, wechselte man die Vorlage und steigerte die Temperatur. Zwischen 65—70° fing der Inhalt des Kolbens von Neuem an zu sieden. Die erst übergehenden Portionen hatten noch den erstickenden Geruch des vorigen Destillates, die späteren einen angenehmen ätherartigen Geruch. Im Kolben hatten sich jetzt zwei Schichten gebildet: die untere, etwas mehr als ein Drittel betragende, war Wasser, die obere ein gelbes Oel. Beim Siedepuncte des Wassers ging ein farbloses Oel über, was in Wasser wenig löslich war und dem Aceton ähnlich roch. Als nun aus dem Wasserbade nichts mehr überging, destillirte man mit Anwendung eines absteigenden Rohrs über freiem Feuer weiter. Die erst übergehenden Portionen enthielten noch von vorigem Destillate. Man fuhr fort, die Vorlage zu wechseln, bis die übergehenden Tropfen in dem sie begleitenden Wasser nach der Verdichtung durch die Abkühlung zu Boden sanken.

Aldehyd der Essigsäure, $C_4\ H_4\ O_2$, ist in dem, bei der fractionirten Destillation zuerst abgenommenen Producte enthalten. Man liess es mehrere Stunden mit Chlorcalcium in Berührung, destillirte es dann aus einem Wasserbade, bei einer Temperatur, die gerade hinreichte, um die Flüssigkeit im Sieden zu erhalten. Die Vorlage und das Kühlrohr wurden mit Eis gekühlt. Der Siedepunct konnte nicht genau bestimmt werden, er lag ungefähr bei 23—28°. Das spec. Gew. war bei 15° = 0,0796. Das übergehende neutrale Product war eine farblose, an der Luft schnell saure Reaction annehmende Flüssigkeit. Die vom Verf. damit angestellten Reactionen sind die des Aldehyds, auch stellte derselbe mit geringen Resten das Aldehydammoniak dar, was analysirt wurde. Es ergab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und bei einer Ammoniakbestimmung mit Platinchlorid, nachdem es mit Salzsäure zersetzt war:

	I.	II.	III.	IV.			(H=1)	
C	39,35	39,40	—	—	4	=	24	39,35
H	11,30	11,50	—	—	7	=	7	11,47
N	—	—	22,60	22,86	1	=	14	22,95
O	—	—	—	—	2	=	16	26,24
1 Aldehydammoniak						=	61	100,00.

Aldehyd der Metacetonsäure? $C_6\ H_6\ O_2$. Ein in dem zweiten bei 65 – 70° siedenden Producte enthaltenes Product, was nur mit grossen Schwierigkeiten gereinigt werden konnte. Man rectificirte dasselbe nach dem Trocknen über Chlorcalcium zu wiederholten Malen; es siedet in diesem Zustande schon bei 40°. Man sammelte zuerst das zwischen 55—60° Uebergehende, doch konnte auch bei diesem Theile kein constanter Siedepunct erhalten werden. Die übergegangene Flüssigkeit hatte einen angenehmen ätherartigen Geruch und ein spec. Gew. von 0,79 bei 15°, mischte sich in jedem Verhältnisse mit Wasser, wurde an der Luft nur langsam sauer, aber rasch bei Berührung mit Platinschwarz. Silberlösung wurde dadurch nicht reducirt. Von den später und bei höherer Temperatur übergehenden Portionen wurde auch noch eine bei 60—65° siedende analysirt. Sie hatte jedenfalls eine geringe Beimischung eines fremden Körpers, da sie sich mit Kalilauge gelb färbte, was bei der vorigen nicht der Fall war. Uebrigens konnte man sie von jener nicht unterscheiden. Die nachstehenden Analysen I., II. sind mit der ersteren, III., IV. mit der letzteren Substanz angestellt.

	I.	II.	III.	IV.			(H=1)	
C	61,96	61,84	62,03	62,33	3	=	18	62,06
H	10,42	10,37	10,48	10,79	3	=	3	10,34
O	27,62	27,79	27,29	26,88	1	=	8	27,60
	100,00	100,00	100,00	100,00			29	100,00.

Eine Bestimmung der Dampfdichte dieser Flüssigkeit ergab 2,169. Nimmt man an, dass ein Aeq. jener Substanz 4 Vol. Dampf enthalte, so hat man:

				ber.	gef.
6 Vol. Kohlenstoff	= 4,9920				
12 „ Wasserstoff	= 0,8316				
2 „ Sauerstoff	= 2,2186	$\frac{8,0422}{4}$		= 2,0105	2,169
	8,0422				

Die Formel $C_6\ H_6\ O_2$ würde dem Aldehyd der Metacetonsäure, oder auch vielleicht dem Hydrate des Metacetons entsprechen, doch konnten die Eigenschaften der Substanz zu geringer Menge halber nicht untersucht werden.

Aldehyd der Buttersäure, 2 ($C_4\ H_4\ O$), ist in dem dritten Fragmente der Destillationsproducte enthalten. Diese Substanz ist in Wasser sehr wenig löslich, und kann aus dem Gemische mit den vorigen durch Zusatz von Wasser abgeschieden werden. Sie siedet bei 68—70°. Ihr spec. Gew. ist = 0,8 bei 15°. Sie löst sich in jedem Verhältnisse in Alkohol und Aether, ist neutral, wird aber am Luftzutritt rasch sauer. Sie schmeckt dem Essigsäurealdehyd ähnlich, verhält sich eben so wie dieses zu Ammoniak und Kali, reducirt aus Silberlösung das Silber in Form eines Metallspiegels, und giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine blutrothe Flüssigkeit, ohne dass selbst beim Erwärmen eine Abscheidung von Kohle wahrzunehmen ist. Die Verbrennung ergab:

	I.	II.				
C	66,14	66,40	4	=	24	66,66
H	11,22	11,22	4	=	4	11,11
O	22,67	22,42	1	=	8	22,23
	100,00	100,00			36	100,00.

Buttersäurealdehyd - Ammoniak. NH_3, $C_8\ H_7\ O$, $HO + 10\ HO$. Es entsteht, wenn voriger Aldehyd mit verdünntem, wässrigem Ammoniak in Berührung kömmt, in Form weisser Krystallkrusten, die in Wasser, namentlich in ammoniakhaltigem, unlöslich sind. Man wäscht die Krystalle mit ammoniakhaltigem Wasser aus und trocknet sie über Kalk in einer Ammoniakatmosphäre. Unter der Loupe erkennt man spitze Rhombenoctaëder. Lässt man die Substanz nach dem Auflösen in starkem Weingeist durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels auskrystallisiren, so erhält man ziemlich grosse Tafeln, deren scharfe Ecken abgestumpft sind. Aus der Auflösung in Weingeist scheidet sich die Verbindung aus, wenn man Wasser dazu setzt. In Aether ist sie löslich. Einmal getrocknet halten sich die Krystalle in trockner Luft unverändert, kommen sie aber feucht mit Luft in Berührung, so nehmen sie, wie überhaupt an feuchter Luft, bald einen brandigen Geruch und eine braune Farbe an, sie verhalten sich daher in dieser Beziehung dem Aldehydammoniak ganz ähnlich. Beim Erhitzen schmilzt diese Ammoniakverbindung. Die Dämpfe derselben schlagen sich an den kälteren Gefässwänden in Form wasserheller Tropfen nieder, die nachher krystallinisch erstarren. Ammoniak entwickelte sich nur zu Ende des Versuchs in geringer Menge. Erhitzt man rasch, so tritt Zer-

setzung ein. Kalilauge scheidet das Ammoniak nicht aus. Setzt man Säuren dazu, so entziehen sie der Verbindung das Ammoniak und scheiden die ursprüngliche Substanz wieder unverändert ab. Die Analyse der Ammoniakverbindung ergab:

	I.	II.	III.	IV.			(H=1)	
C	26,74	26,64	—	—	8	=	48	26,81
H	11,84	11,90	—	—	21	=	21	11,73
N	—	—	7,69	7,94	1	=	14	7,82
O	—	—	—	—	0	=	96	53,64
							179	100,00.

Man zersetzte nun eine Quantität der Verbindung, indem man sie in Wasser vertheilte und mit Alaunlösung der Destillation unterwarf. Auf dem überdestillirten Wasser schwamm eine farblose Flüssigkeit, die nach dem Trocknen über Chlorcalcium den Körper $C_8 H_8 O_2$ oder $C_8 H_7 O$, HO in völliger Reinheit darstellte. Die Analyse derselben ergab nämlich 66,43 Kohlenstoff, 11,23 Wasserstoff und 22,54 Sauestoff, und lässt somit bei Vergleichung der Zusammensetzung der Essigsäurealdehydverbindung über die oben für das Buttersäurealdehydammoniak gegebene Formel keinen Zweifel übrig.

Dieser Aldehyd liefert nun unmittelbar bei Berührung mit Luft Buttersäure, ebenso, wenn er mit leicht reducirbaren Metalloxyden in Berührung kommt. Als eine Quantität desselben über Wasser in einem Becherglase unter eine Glocke mit Luft gestellt wurde, säuerte sich die Substanz nach Verlauf einiger Tage vollständig, sie wurde mit Natron gesättigt, das Natronsalz mit Silberlösung gefällt und das Silbersalz verbrannt. Die Analyse ergab die nachstehenden Resultate des buttersauren Silberoxyds:

C	24,32	8	=	48	24,61
H	3,80	7	=	7	3,58
O	16,32	4	=	32	16,43
Ag	55.56	1	=	108	55,38
	100,00			195	100,00.

Beim Kochen der Substanz mit Silberoxyd bildete sich unter Abscheidung von metallischem Silber ebenfalls buttersaures Silberoxyd. Auch scheint es, dass dieser Aldehyd mit Schwefelwasserstoff eine dem Thialdin ähnliche Base liefert. Das Butyral, was Chancel beschrieb, ist vielleicht ein damit isomerer Körper. Dieses Butyral wurde auch von Henneberg nach der von Chancel befolgten Methode, nämlich durch Destillation des buttersauren Kalkes, gewonnen, doch kann man aus den Angaben, welche über das Butyral vorhanden sind, nicht mit Sicherheit bestimmen, in welcher Beziehung es zu diesem Aldehyd steht. Man darf daher den vom Verf. als wirklichen Buttersäurealdehyd erwiesenen Körper noch nicht mit dem Butyral zusammenwerfen, wenn schon Chancel das Butyral für den Aldehyd der Buttersäure erklärte.

(Fortsetzung folgt.)

Ueber die Bildung einer blauen Oxydationsstufe des Platins und einiger anderer Oxyde auf galvanischem Wege, v. Dr. Hittorf.

In neuerer Zeit hat Schönbein bei seinen Untersuchungen über das Ozon auf die Umstände, unter welchen der Sauerstoff besonders oxydirend auftritt, namentlich auf seine Verbindungen in den Superoxyden hingewiesen. Der Verf. macht jetzt unter den Superoxyden namentlich auf die der Alkalien aufmerksam, die man leicht erhält, wenn man leicht schmelzbare Sauerstoffsalze derselben im geschmolzenen Zustande galvanisch zerlegt. Die geschmolzenen chlorsauren und salpetersauren Salze, sowie die Hydrate der Alkalien, erfordern keinen stärkeren Strom zu ihrer Zersetzung als im aufgelösten Zustande. Schon bei Anwendung von zwei kleinen Grove'schen Elementen werden jene geschmolzenen Verbindungen zersetzt, und es wird dabei der negative Pol, aus welchem Metalle er auch bestehen mag, immer stark angegriffen. Zu den folgenden Versuchen benutzte man in der Regel 3—5 Elemente. Das Salz befand sich dabei in einem Porcellangefässe oder einem Silbertiegel über der Berzelius-Lampe im Flusse, und es dienten als Elektroden die verschiedenen in Nachstehendem genannten Metalle.

1. Platin. Wählt man als positiven Pol bei geschmolzenem Salpeter Platinstreifen, so entwickeln sich an demselben grosse Blasen von mit gelben salpetrigen Dämpfen beladenem Sauerstoff. Am negativen Pole entwickelt sich kein Gas. Das Platin wird hier oxydirt und zwar von allen edlen Metallen am stärksten. Es fliesst von der Platinplatte fortwährend eine tiefblaue Flüssigkeit ab, die ihre Farbe sogleich verändert und in dem Salpeter ein Gemenge von einem gelben und grünen Oxyd absetzt. Lässt man die Masse erkalten und Feuchtigkeit anziehen, so geht das grüne Oxyd in das gelbe über. In schmelzendem Natronsalpeter findet die Oxydation nicht so stark statt, die blaue Farbe erscheint heller, dem Berlinerblau ähnlich. Aus diesem Oxyde entsteht dann ein gelbbraunes. Die Temperatur darf man bei diesem Versuche nicht zu hoch halten, denn bei der Temperatur, bei welcher der Salpeter Sauerstoff abgiebt, entsteht im Kali- wie im Natronsalpeter nur das gelbbraune Oxyd.

2. Gold. Wendet man als negativen Pol Goldstreifen an, so entsteht im Kalisalpeter in hoher Temperatur eine grüne Flüssigkeit, die man aber nur an dem Metallstreifen bemerkt. Sobald sie von demselben abgeflossen ist, wird das Goldoxyd reducirt und es scheidet sich in der Salzmasse braunes, fein vertheiltes Gold ab. In niedriger Temperatur und in Natronsalpeter bildet sich diese grüne Verbindung nicht, sondern das schwarzviolette Goldoxyd, was sich theilweise unzersetzt erhält. Es haftet an den Wänden des Tiegels sehr fest an, lässt sich nicht abwischen und widersteht der höchsten Temperatur, welche die Lampe hervorzubringen im Stande

ist. Das Innere des Tiegels wird dadurch violett gefärbt, die Stellen, wo es sehr dünn liegt, erscheinen roth.

3. Silber. Das Silber wird an der Kathode in schwarzes Oxyd verwandelt. Dieses Oxyd erhält sich bei niederer Temperatur unzersetzt im Salze, bei höherer wird es reducirt. Alle erhaltenen Oxyde von Edelmetallen sind bis auf das gelbbraune des Platins, meistens ihrer Unbeständigkeit halber, nicht in hinreichender Menge zur Analyse zu erhalten.

4. Unedle Metalle liefern, wie vorhin behandelt, die gewöhnlichen Oxyde. Eisen bildet, als negativer Pol in Blechform angewandt, Eisenoxyd Fe_2O_3. Bei möglichst niederer Temperatur entwickeln sich aus salpetersaurem Natron Lichtfunken, die von verbrennendem Natrium herrühren. Aus Kalisalpeter scheint das Kalium nicht in dieser Form aufzutreten, aus geschmolzenem chlorsaurem Kali aber entwickeln sich am negativen Pole ebenfalls solche Lichterscheinungen.

Das chlorsaure Kali zeigt im Allgemeinen ein ganz ähnliches Verhalten wie die vorigen Salze, doch eignet es sich nicht so gut, um jene Oxyde zu erhalten. Bei Alkalihydraten werden die Metalle nur an der Berührungsstelle der Oberfläche der geschmolzenen Salzmasse oxydirt. Bei letzteren verbrennt an der Kathode in einem fort das reducirte Kalium und Natrium wieder. Die unter solchen Umständen gebildeten Oxyde von Gold und Silber wurden durch die Hitze sogleich reducirt; vom Platin findet man nachher das gelbbraune Oxyd. Bei möglichst niedriger Temperatur erhält sich das Kalium einige Zeit metallisch und breitet sich wie Quecksilber auf der Oberfläche des Salzes aus.

Diese Zersetzung entspricht ganz der Daniell'schen Theorie. Salpetersaure Salze werden durch den Strom so zerlegt, dass der Sauerstoff und die Säure an dem positiven, das Metall am negativen Pole abgeschieden wird. Die Salpetersäure am positiven Pole zerfällt dann in Sauerstoff und salpetrige Säure. Die Metalle der Alkalien kommen nicht zum Vorschein, sie oxydiren sich in der zersetzten Salpetermasse bis zum Superoxyd. Bei den Alkalihydraten entsteht im Innern der geschmolzenen Masse nur Kali und Natron, an der Oberfläche aber oxydiren sich die ausgeschiedenen Metalle bis zu Superoxyden.

Die Oxydation des Goldes, Platins und Silbers in geschmolzenem Kalihydrat beruht auf der Bildung von Alkalisuperoxyd. Am Multiplicator findet man die drei Metalle: Silber, Gold, Platin vom negativsten Silber an in der beobachteten Reihenfolge weniger negativ zu einander. Erhält man daher Kalihydrat im Silbertiegel schmelzend und taucht man dann einen Goldstreifen hinein, so wird derselbe versilbert. (*Poggend. Ann. Bd. LXXII. S.* 481—485.)

Ueber die Boheasäure und Gerbsäure der Blätter von Thea bohea, von Rochleder.

Bei der Fortsetzung seiner Untersuchung über die caffeinhaltigen Substanzen hat Rochleder auch die Theeblätter auf ihre Bestandtheile geprüft, um die Beziehungen, welche zwischen dem Caffein und den Stoffen, die es begleiten, stattfinden, zu ermitteln. Theeblätter wurden bei Siedehitze mit Wasser ausgezogen, und der noch siedend heisse neutrale, braune Auszug mit Bleizuckerlösung gefällt. Der dunkel graubraune Niederschlag enthielt gerbs. Bleioxyd, und wenig boheas. Bleioxyd, ausserdem aber noch Bleiverbindungen solcher Substanzen, die durch Zersetzung der beiden vorigen Säuren entstanden sind und wahrscheinlich in den frischen Theeblättern ganz fehlen. Aus der vom Bleiniederschlage abfiltrirten gelben Flüssigkeit setzen sich nach Verlauf von 24 St. noch einige Krystalle eines Bleisalzes ab, die sich unter dem Mikroskope als vierseitige Prismen erweisen und nach dem Erhitzen einen Bleirückstand in derselben Form zurückliessen. Die auch von diesem Absatze abgegossene Flüssigkeit giebt bei Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak, oder von dreibasisch essigsaurem Bleioxyd, einen gelben grossflockigen Niederschlag, nach dessen Absetzen die Flüssigkeit farblos erscheint und nur noch Spuren von anderen Substanzen enthält.

Gerbsäure. Mulder hat angegeben, dass die Gerbsäure des Thees in keiner Eigenschaft von der Eichengerbsäure abweiche. Die Versuche von Rochleder bestätigen diese Angabe. Man findet sie in dem vorhin erwähnten graubraunen Niederschlage, der zu dem Ende in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt wird. In der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit ist nun ausser Gerbsäure noch etwas Boheasäure und eine sehr geringe Menge einer anderen Säure enthalten, während die braunen Zersetzungproducte vom Schwefelblei zurückgehalten werden. Man concentrirt die Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure, setzt absoluten Weingeist dazu, der eine geringe Menge einer schleimigen Materie fällt, dunstet den Alkohol wiederum über Schwefelsäure ab, löst in wenig Wasser und schüttelt die Lösung mit Aether, der die krystallisirte Säure und etwas Gerbsäure auflöst. Die wässrige Gerbsäurelösung trocknet dann im Vacuum über Schwefelsäure zu einer schwach gelbgefärbten Masse ein, die man in ihren Eigenschaften von der Eichengerbsäure nicht unterscheiden kann. Die wässrige Lösung derselben wurde mit Bleizuckerlösung gefällt und der Bleiniederschlag analysirt. Die Verbrennung einer über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz ergab:

C	50,40	18	50,94
H	4,20	8	3,78
O	45,40	12	45,28
	100,00		100,00.

Bei einer zweiten Bereitung wurde eine Lösung von Gerbsäure siedend mit einer kochenden Bleizuckerlösung vermischt und eine

Viertelstunde im Sieden erhalten, worauf der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet wurde. Er enthielt in diesem Zustande 64,49 p. c. Bleioxyd, während der Niederschlag, den man bei demselben Verfahren mit Eichengerbsäure erhält, 64,00 p. c. beträgt. Es erleidet daher keinen Zweifel, dass die Theegerbsäure mit der Eichengerbsäure identisch sei.

Boheasäure. Der vorhin erwähnte gelbe Niederschlag enthält boheasaures Bleioxyd. Bei einer Bereitung der Säure für die Analyse fällte man das Decoct der Theeblätter mit essigsaurem Bleioxyd, filtrirte von dem graubraunen Niederschlage ab und liess die Flüssigkeit noch 24 Stunden in Ruhe. Aus der von einem geringen Niederschlage getrennten Flüssigkeit wurde nun durch hinreichendes Ammoniak ein gelber Niederschlag erhalten. Dieser wurde darauf mit absolutem Alkohol angerührt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und im Vacuo über concentrirter Aetzkalilösung vom Schwefelwasserstoff befreit und dann mit einer Alkohollösung von essigsaurem Bleioxyd gefällt. Dieser Niederschlag hat, bei 100° getrocknet, eine ins Graue ziehende Farbe. Die Analyse der trocknen Substanz gab:

C	20,33	7	—	525,0	21,33
H	2,42	5	—	62,5	2,68
O	23,24	6	—	600,0	23,99
PbO	54,01	1	—	1394,5	52,00
	100,00			2582,0	100,00.

Zieht man von diesen Resultaten 52,00 p. c. Bleioxyd ab und berechnet man die Zusammensetzung der bleifreien Substanz, so erhält man:

C	44,45	7	—	525,0	44,21
H	5,59	5	—	62,5	5,26
O	479,6	6	—	600,0	50,53
	100,00			1187,5	100,00.

Ein anderes Bleisalz der Boheasäure wurde wie vorhin dargestellt, dann aber mit absolutem Weingeist zu einem Brei angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde dann in Wasser gelöst und mit einer ammoniakalischen Bleizuckerlösung gefällt. Der hierdurch erhaltene eigelbe Niederschlag hatte, bei 100° getrocknet, folgende Zusammensetzung:

C	14,01	7	—	525,0	13,58
H	1,39	4	—	50,0	1,29
O	—	5	—	500,0	12,95
PbO	71,43	2	—	2789,0	72,18
				3864,0	100,00.

Subtrahirt man von den Resultaten dieser Analyse den Bleigehalt des Salzes, so erhält man für die Zusammensetzung der organischen Substanz:

C	49,02	7	—	525,0	49,02
H	4,85	4	—	50,0	4,85
O	46,13	5	—	500,0	46,13
	100,00			1075,0	100,00.

Zur Darstellung des Barytsalzes der Boheasäure wurde die aus dem Bleiniederschlage mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene wässrige Säure mit Weingeist gemischt, und dann mit so viel Barytwasser versetzt, dass eine schwach alkalische Reaction bemerklich wurde. Der entstandene Niederschlag wurde bei Abschluss der Luft abfiltrirt und mit weingeisthaltigem Wasser ausgewaschen. Bei der Analyse wurde gefunden:

C	24,32	7	—	525,0	24,32
H	3,08	5	—	62,5	3,08
O	28,30	6	—	600,0	28,30
BaO	44,30	1	—	957,0	44,30
	100,00			2144,5	100,00.

Das Hydrat der Boheasäure wurde durch Zersetzung des mit absolutem Weingeist angerührten boheasauren Bleioxyds, Zerlegen des letzteren durch Schwefelwasserstoff, Verdampfen der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit im Vacuo, Lösen des Rückstandes in Wasser und nochmaliges Eintrocknen desselben im Vacuo dargestellt. Das Hinterbliebene wurde dann bei 100° getrocknet. Dieses Verfahren wurde dreimal wiederholt. Zuletzt liess man die Substanz noch drei Wochen lang im leeren Raume. In diesem Zustande stellt die Boheasäure eine blassgelbe, der Eichengerbsäure ähnliche Masse dar, sie schmilzt bei 100° zu einem rothen Körper, der sich in Fäden ausziehen lässt und stark Wasser anzieht, und daher schon nach einigen Minuten an der Luft klebend wird. Aus demselben Grunde fällt der Wasserstoffgehalt bei der Verbrennung stets zu hoch aus, indem man die Substanz nicht heiss mit Kupferoxyd mischen kann. Die mit solcher Substanz angestellten Analysen ergaben:

C	44,2	7	—	525,0	44,2
H	5,8	5	—	62,5	5,3
O	50,0	6	—	600,0	50,5
	100,0			1187,5	100,0.

Ausser den bisher beschriebenen Verbindungen wurde nun noch ein Bleisalz erhalten, dessen Verbrennung zu der Formel $C_7\ H_3\ O_4$, PbO führte, was aber nachher nicht wieder erhalten werden konnte. Die Ausdrücke der boheasauren Salze sind:

$$PbO,\ C_7\ H_5\ O_6 = PbO,\ C_7\ H_3\ O_4 + 2\ HO$$
$$PbO,\ C_7\ H_4\ O_5 = 2\ PbO,\ C_7\ H_3\ O_4 + HO$$
$$PbO,\ C_7\ H_3\ O_4 = PbO,\ C_7\ H_3\ O_4$$
$$BaO,\ C_7\ H_5\ O_6 = BaO,\ C_7\ H_3\ O_4 + 2\ HO$$
$$BaO,\ C_7\ H_5\ O_6 = BaO,\ C_7\ H_3\ O_4 + 2\ HO.$$

Die Boheasäure hat, wie überhaupt die Säuren von der Formel

C_{2m} H_{m-1} O_n, **die Eigenschaft, mit Eisenoxydsalzen dunkle Färbungen** hervorzubringen; sie erzeugt in Eisenchloridlösung indessen keinen Niederschlag. An der Luft verändert sie sich sehr bald. Bei der trocknen Destillation liefert sie eine Flüssigkeit, die nach Essigsäure riecht und mit Eisenoxydsalzen eine schwarze Färbung hervorbringt. Die Quantität dieser Säure im Thee ist sehr gering, man erhielt aus 1 Pfd. Thee nur 1,5 Grm. vom Bleisalze derselben. Aus oben gegebener Zusammensetzung sieht man, wie nahe sie der Gallussäure und Chinasäure steht: Boheasäure = C_7 H_3 O_4, Chinasäure = C_7 H_4 O_4, Gallussäure = C_7 H O_3. Da die Theeblätter Gerbsäure enthalten, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass durch den Uebergang derselben in Gallussäure und nachherige Aufnahme von 1 Aeq. Wasser und Ausscheidung von 1 Aeq. O die Boheasäure aus der Gerbsäure in der Theepflanze entsteht. Man hat: C_7 H_3 O_4 + HO — O = C_7 H_3 O_4.

Die vom Verf. entdeckte und als Oxydationsproduct der Kaffegerbsäure von demselben erkannte Viridinsäure hat die Formel C_{14} H_6 O_7 (Centralbl. 1847. S. 915). **Die verdoppelte Formel der Boheasäure = C_{14} H_6 O_8 unterscheidet sich von der Viridinsäure durch 1 Aeq. Sauerstoff mehr. Rochleder macht schliesslich auf diese Aehnlichkeit noch in besonderer Beziehung zum Caffein aufmerksam, was bekanntlich sowohl im Kaffe wie im Thee mit denselben Eigenschaften enthalten ist.** (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII. S.* 202—212.)

Ueber Darstellung von künstlichen Mineralien auf trocknem Wege, von Ebelmen.

Die kürzlich von Ebelmen (Centralbl. 1847. S. 873) mitgetheilten Versuche zeigten, dass man durch Anwendung von Borsäure als Lösungsmittel für verschiedene Oxyde, namentlich für Thonerde, Talkerde, Manganoxydul etc., bei sehr hoher Temperatur krystallisirte Verbindungen erhalten kann, die mit gewissen natürlichen Mineralien (aus der Spinellreihe) übereinzustimmen scheinen. Durch Zusatz einer geringen Menge von Chromoxyd konnte man denselben eine rosenrothe, durch Kobalt eine blaue Farbe ertheilen. Die dargestellten Körper ritzten den Quarz und waren vor dem Löthrohre unschmelzbar. Diese hierdurch angedeutete Identität der künstlichen Verbindungen bestätigt sich nun noch ferner bei der Bestimmung der Dichtigkeit und bei der Analyse derselben. Der rosenfarbene künstliche Spinell hat eine Dichte = 3,548, der blaue = 3,542, während die Dichte des natürlichen Spinells = 3,532 — 3,585 ist. Die Analyse des künstlichen Spinells führt genau zu der Formel Al_2 O_3 MgO, und es fand sich keine Spur von Borsäure in den Krystallen.

Bei der Beschreibung der oben citirten Versuche ist angegeben, **dass bei heftigem Glühen von in Borsäure gelöster Thon- und Be-**

ryllerde, in dem Verhältnisse, in welchem sie im Cymophan enthalten sind, eine krystallinische, den Quarz ritzende Masse erhalten wurde. Durch Anwendung concentrirter Schwefelsäure konnten diese Krystalle jetzt gesondert werden. Sie zeigten dann unter dem Mikroskope dieselben Krystallflächen wie der Cymophan aus Brasilien. Ihre Dichte wurde = 3,728 gefunden. Afdejew hat für den brasilianischen Cymophan die Dichte zu 3,733 bestimmt. Die Analyse, bei welcher sich ebenfalls keine Spur von Borsäure fand, führt zu der Formel $Al_2\ O_3$, GlO, und zeigt also die vollkommenste Identität unter dem künstlichen und natürlichen Minerale.

Ebelmen hat nun nach derselben Methode noch Aluminate vom Eisen, dem Mangan, Kobalt, Kalk, Baryt und Ceroxyd dargestellt. Alle haben dieselbe Härte wie Spinell, sie ritzen den Quarz. Mit Ausnahme der Barytverbindung, welche sich bei der optischen Prüfung bei polarisirtem Lichte wie Krystalle von doppelter Strahlenbrechung verhielt, scheinen alle diese Körper regulär zu krystallisiren.

Auf gleiche Weise wurden Verbindungen von Chromoxyd mit Basen erhalten. Verbindungen der Art von der Formel $Cr_2\ O_3$, MgO zeigten sich in Krystallen des regulären Systems. Auch gelang es, verschiedene Chromeisenverbindungen darzustellen, auch solche, die, wie das natürliche Chromeisen, Thonerde und Talkerde enthalten. Alle diese Varietäten erschienen in regulären Octaëdern, und überhaupt mit demselben mineralogischen Charakter, wie das natürliche Chromeisen, und die Analyse ergab, dass sie alle nach der Formel des Spinells zusammengesetzt sind, sowie ferner, dass Talkerde und Thonerde nur in bestimmten Proportionen das Eisenoxydul und Chromoxyd ersetzend in die Verbindung eintreten.

Die Borsäure ist indessen nicht das einzige Lösungsmittel für Oxyde, die dergleichen Versuchen unterworfen werden sollen, sie eignet sich auch zur Darstellung mancher Krystalle, namentlich der von Thonerde nicht. Bei letzterer ist ein mehr fixes Lösungsmittel erfolgreicher. 3—4 Theile Borax auf 1 Th. Thonerde und Zusatz von einer geringen Menge Chromoxyd lieferte eine reichliche Quantität rubinrother klarer Krystalle, bei denen man unter dem Mikroskope dieselben Formen erkannte, die den klaren Corunden eigen sind.

Indem der Verf. diese Thatsachen den früher ermittelten anreiht, spricht er die Hoffnung aus, dass man durch die Methode der Anwendnung von für hohe Temperaturen berechneten Lösungsmitteln die Chemie durch eine Anzahl von neuen Verbindungen werde bereichern können, welche den Zusammenhang der Chemie und Mineralogie noch klarer ans Licht rufen müssen. Auch wird man in der Geologie Nutzen davon ziehen können, um die Bedingungen, unter denen sich Minerale gebildet haben, zu ergründen. Indem die Versuche lehren, dass Mineralkörper, die bei der Temperatur unserer Schmelzöfen durchaus feuerbeständig sind, aus Lösungsmitteln bei einer niedrigeren Temperatur, als die ihres Schmelzpunctes, sich krystallisirt ausscheiden können, kann man auch auf die Bildung von

krystallisirten Mineralien schliessen, die sich in einer leichter schmelzbaren Gebirgsart finden. Ohne die Behauptung aufzustellen, dass die Borsäure überall als Lösungsmittel der Minerale zu betrachten sei, erinnert der Verf. daran, dass sich an gewissen Puncten unserer Erde doch sehr beträchtliche Mengen von Borsäure mit ausströmenden Gasen oder mit Wasserdampf entwickeln. Diese Entwickelungen von Borsäuredampf stehen in offenbarer Verbindung mit vulkanischen Thätigkeiten. Vielleicht sind sie hier in der Tiefe der Erde Ursache von Mineralkrystallisationen, die man an solchen Orten, wenn man einmal in die Tiefe gelangt, finden wird. Ebelmen glaubt, dass man bei Anwendung von grösseren Massen des Gemisches, die man etwa in Eisenhochöfen hinreichend lange einer hohen Temperatur aussetzen müsste, auch Krystalle von bedeutenderem Volum erhalten werde. (*Compt. rend. T. XX. p.* 661—664.)

Kleinere Mittheilungen.

Ueber die Entdeckung des Tantalits in der Gegend von Limoges, von Damour. Der Tantalit ist kürzlich in der Nähe von Chanteloub gefunden. Die Probe, die der Verf. erhielt, war mit Wolfram und Triplit verwachsen. Das Mineral selbst findet sich in einem gelblichweissen Feldspath. Es ist schwarzbläulich, von matter Oberfläche, auf dem Bruche glänzend. Das Pulver ist schwarz, ins Graue ziehend. Es ritzt das Glas; sein spec. Gew. ist = 7,65t. Es schmilzt vor dem Löthrohre nicht und liefert mit verkohltem Weinsteine, auf der Kohle reducirt, Zinnkügelchen. Sauren greifen es nicht an. Nimmt man nach Rose die Tantalsäure mit der Titansäure als isomorph an, so muss die Formel des Tantalits von Limoges nach der unten stehenden Analyse durch 2 FeO, 3 TaO_2 ausgedrückt werden. Die Analyse ist:

Tantalsäure	0,8298	0,0358	3	Sauerstoff.
Zinnoxyd	0,0121			
Eisenoxydul	0,1462	0,0332	1	
Manganoxydul	Spuren			
Kieselerde	0,0042			
	0,9923			

(*Compt. rend. T. XXV. p.* 673.)

Ein neues Zersetzungsproduct des Harnstoffs, von Wiedemann. Pelouze hat früher einmal angegeben, dass der salpetersaure Harnstoff bei etwa 140° unter Entweichen von Kohlensäure und Stickoxydul in Harnstoff und salpetersaures Ammoniak zerfalle; dass das aus letzterem bei höherer Temperatur entwickelte Stickoxydul die aus dem Harnstoff entstehende Cyanursäure zersetze, und statt deren eine geringe Menge einer neuen, in Wasser schwerlöslichen, durch Bleiessig fällbaren Säure entstehe. Der Verf. konnte eine solche Säure nicht unter den Zersetzungsproducten finden, erhielt aber sowohl beim Erhitzen des salpetersauren Harnstoffs als des blossen Harnstoffs einen neuen eigenthümlichen Körper, dem er den Namen Biuret giebt. Dieser Körper löst sich leicht in Weingeist und in Wasser. Aus ersterem krystallisirt er mit 2 Aeq. Wasser, die bei 100° entweichen, aus Alkohol wasserfrei. Die Zusammensetzung dieses Körpers ist $C_4 H_5 N_3 O_4$. Nach

seinen bisherigen Versuchen zählt der Verf. diese Substanz unter die indifferenten Körper. Beim Erhitzen seiner Lösung mit Kali und Kupfervitriol färbt sich dieselbe tief roth. Beim Erhitzen schmilzt der neue Körper und verwandelt sich unter Ammoniakverlust in Cyanursäure. (*Journ. f. prakt. Chem. Bd.* 42. *S.* 255.)

Ueber die Selbstentzündung der Rückstände von Kräutern, die mit fetten Oelen ausgekocht wurden, von Boissenot, Apotheker zu Châlon sur Saône. Die mit fettem Oele getränkten Kräuter (Solaneen), so wie sie zurückbleiben, wenn man die frischen Pflanzentheile, so lange bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen, mit Oelen erhitzt hat, entzünden sich zuweilen. Es ist diese Erscheinung schon wiederholt beobachtet. Der Verf. erhitzte reines Olivenöl mit Kräutern auf 110° und erhielt diese Temperatur, bis kein Wasserdampf mehr sichtbar war. Als von der Masse ein Theil auf Leinen gegossen war, entzündete sich der Rückstand bald nachdem das Oel davon abgetropft war. Die übrige Portion wurde nun stärker erhitzt. Als dieselbe später ebenfalls auf Leinen gegossen wurde, trat bei den Rückständen keine Entzündung mehr ein, und es scheint daher, dass es ein Rückhalt von Feuchtigkeit ist, der bei Zutritt von Luft die Bestandtheile der mit Fett getränkten Pflanzentheile bestimmt, auf einander einzuwirken und in Folge dessen die Ursache der Selbstentzündung ist. (*Journ. de Chim. méd.* 3. *Sér. T.* 3. *p.* 657—659.)

Bemerkungen über die Anwendung des Kaffes als Einhüllungsmittel für Chinin, v. Quevenne. Dorvault hat schon angegeben, dass man das Chinin nicht mit Hülfe von Schwefelsäure auflösen dürfe, wenn das Kaffeinfusum den bitteren Geschmack des Chinins verdecken soll. Nach Versuchen des Verf. liegt die ganze Wirkung des Kaffes darin, dass sich das Chinin im Kaffeinfusum weniger löst als in Wasser. Schüttet man Chinin in ein Kaffeinfusum, so bleibt daher eine grössere Menge desselben ola in Wasser ungelöst, und dieser letztere Theil nimmt nun einige Bestandtheile (Gerbsäure etc.) des Kaffes auf und bildet damit schwerer oder überhaupt unlösliche Verbindungen, welche eben, ihrer Unlöslichkeit wegen, auch keinen Geschmack haben. (*Journ. de Pharm. et de Chim. T. XX.* 3. *Sér. p.* 343—348.)

Ein Fall der Vergiftung durch äusserlich angewandtes Extract von Belladonna. Casanova verordnete einer Frau von 30 Jahren, die wiederholt von unregelmässig eintretenden tetanischen Contractionen und darauf folgendem Spasma aller Muskeln befallen wurde, ein epigastrisches Vesicatorium, was mit Belladonnaextract und Quecksilbersalbe verbunden wurde. Die Kranke überschritt die verordnete Quantität und nahm zuerst 6 Decgr. und nach 2 Stunden 1 Grm. Extract zum Verband. Nach kurzer Zeit trat Delirium ein und Erweiterung der Pupillen. Durch Anwendung von Aderlass und Keffe wurde die Kranke in 48 Stunden gerettet; die Krankheit war zugleich gehoben. — Baudet weist darauf hin, dass man bei so heftigen nervösen Anfällen die Quantitäten der narkotischen Gaben vergrössern müsse. (*Journ. de Pharm. et de Chim.* 3. *Sér. T. XII. p.* 361.)

Käufliches arsenfreies Schwefelantimon. In seiner Abhandlung über arsenfreies Antimon empfiehlt Bensch das von Hrn. Joh. Georg Bohl in Eisenach in den Handel gebrachte, was nach seiner Analyse in 100 Th. 95 Schwefelantimon, 0,6 Schwefelblei, 2,2 Schweteleisen und 0,3 Schwefel, enthält. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII. S.* 277.)

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch Leopold Voss in Leipzig zu beziehen.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Pharmaceutisches Central Blatt.



19. Januar 1848. **№ 3.**

Redaction: ***Dr.* W. Knop.**

Ueber künstlichen Hydrophan und Hyalith, von Ebelmen.

Ebelmen hat vor einigen Jahren (Centralbl. 1846. S. 32) gezeigt, dass sich die Kieselsäure aus durch Feuchtigkeit der Luft zersetztem Kieselsäureäther sowohl in einem vollkommen klaren Zustande, als in einer opalisirenden, im Wasser aber, ähnlich wie der Hydrophan, klar werdenden Gestalt abscheiden kann. Bei neueren Versuchen der Art erhielt derselbe grössere Massen, linsenförmige Körper, die sich bei sehr langsam bewerkstelligter Zersetzung des Aethers trotz der starken Contraction, welche sie erlitten, ganz erhielten. Eine solche Linse von Kieselsäure, über deren Ausbildung man 15 Monate vergehen liess, hat einen Durchmesser von 5—6 Centimetern. Beim Vermischen des Kieselsäureäthers mit gefärbtem Weingeist ertheilte der Verf. den Producten verschiedene Farben. Einen der merkwürdigsten Einflüsse übt ein Zusatz von Goldchlorid aus. Die Kieselsäure nimmt dadurch zuerst eine topasgelbe Farbe an, das Gold aber, was sie aufgenommen hat, wird nach und nach im zerstreuten Lichte zersetzt und es scheiden, sich Blättchen von metallischem Golde in der Masse aus, die derselben das Ansehen des Aventurins geben. Diese Bildung von kleinen Metallmassen in einem schon festen Körper lässt sich vielleicht zur Erklärung der Bildung vom natürlichen Aventurin benutzen. Setzt man die goldchloridhaltige Kieselerde dem directen Sonnenlichte aus, so nimmt sie blaue, violette und rosenrothe Färbungen, unbeschadet ihrer Durchsichtigkeit

an, und man kann die rosenrothe Farbe, die man dem goldhaltigen Glase in der Hitze ertheilt, daher auch auf nassem Wege hervorbringen. Haben sich die kleinen Krystalle vom metallischen Golde im obigen aventurinartigen Producte in grosser Menge erzeugt, so lässt dasselbe grünes Licht durchfallen. Alle Arten solcher Producte aber, wenn sie einiges Volum haben, müssen eine lange Zeit in Ruhe bleiben, bevor man sie anfassen kann; die Handwärme reicht hin, um eine Menge von Rissen darin zu erzeugen, doch ziehen sich diese Risse nachher, wenn man die Massen sich selbst ruhig überlässt, oft wieder zusammen.

Grössere Massen von Hydrophan wurden mit Hülfe von noch saurem Kieselsäureäther, oder nur einem Gemisch von Chlorkiesel mit Weingeist erhalten. Einige solcher Producte zogen sich um 96 p. c. ihres ursprünglichen Volums zusammen, so dass sich solche Hydrophane auf $^{1}/_{25}$ von demjenigen Volum reducirten, was sie im ersten Momente des Festwerdens hatten. Einige Proben von diesen Substanzen wurden an feuchter Luft vollkommen klar. Auf 30—40° erhitzt, verloren sie Wasser und wurden dabei wieder undurchsichtig. Als man fortfuhr, sie bei dieser Temperatur auszutrocknen, wurden sie wieder klar, oder behielten doch nur einen schwachen opalisirenden Schimmer. Der Wasserverlust betrug, auf 100 Th. des trocknen Rückstandes berechnet, 45 p. c. An feuchter Luft nahm dieser Rückstand sein Wasser und sein urspüngliches Gewicht wieder an. Salzsaures Gas, Ammoniak, Schwefelwasserstoff werden von dem trocknen Hydrophan in grosser Menge aufgenommen.

Die klare Kieselerde, die sich aus dem Kieselsäureäther ausscheidet, kann man mit dem Hyalith der Mineralogen vergleichen, der weder doppelte Strahlenbrechung noch Drehungsvermögen der Polarisationsebene zeigt. Der Hyalith ist härter und enthält weniger Wasser (10 p. c.) als das künstliche Product, was einen Wassergehalt von 22 p. c. enthält. Doch scheint letzteres nach Verlauf längerer Zeit noch immer fort Wasser zu verlieren, da ein 2 Jahre lang aufbewahrtes Präparat nur noch 19 p. c. enthielt. Trocknet man die klare Kieselsäure bei 115°, so wird sie etwas undurchsichtig. Sie nimmt nachher, wenn man sie der feuchten Luft aussetzt, das verlorene Wasser bis auf einige Procente wieder auf, ohne aber wieder durchsichtig zu werden. (*Compt. rend. T. XXV. p.* 854—856.)

Ueber einige flüchtige Zersetzungsproducte des Albumins, Fibrins, Caseins und Leims durch sauerstoffreiche Körper, von G. Guckelberger.

(Fortsetzung.)

Bittermandelöl. Unter den nicht sauren Producten, welche durch fractionirte Destillation von einander getrennt wurden, befand sich, wie oben angegeben, eine Flüssigkeit, welche zuletzt bei der Destillation über freiem Feuer überging. Sie war schwerer als Was-

ser, hatte den Geruch nach Bittermandelöl und die Eigenschaft, an der Luft fest zu werden. Man liess das rohe Product zunächst 12 Stunden lang mit Chlorcalcium in Berührung, goss das Klare davon ab und destillirte. Die Flüssigkeit siedete bei 170°, der Siedepunct stieg dann rasch auf 180°, und blieb hier längere Zeit constant, der grössere Theil konnte bei 180—183° überdestillirt werden. Das Destillat hatte ein spec. Gew. von 1,038 bei 15° und übrigens die Eigenschaften des Bittermandelöls. Die feste Substanz, in welche das Destillat überging, hatte alle Eigenschaften der Benzoësäure, und wie die nachstehenden Analysen zeigen, bleibt in Folge der ermittelten Zusammensetzungen beider Körper kein Zweifel, dass die erstere wirklich Bittermandelöl, die letztere Benzoësäure ist.

	Bittermandelöl.					Benzoësäure.				
C	79,23	14	—	84	79,24	68,39	14	—	84	68,85
H	5,85	6	—	6	5,66	5,02	6	—	6	4,91
O	15,52	2	—	16	15,10	26,59	4	—	32	26,24
	100,00			106	100,00	100,00			122	100,00.

Ausserdem wurden aus einer mit dem Silbersalze vorgenommenen Silberbestimmung 50,95 p. c. aus gebundenem Silber brechnetes Silberoxyd erhalten. Die Formel des benzoësauren Silberoxyds erfordert 50,65 p. c.

Die Säuren. Es ist oben angegeben, dass man die Säuren zunächst an Kalk band, dass die entstandenen Kalksalze durch kohlensaures Natron zerlegt wurden, und dass man darauf aus den Natronsalzen durch Zerlegen derselben mittels Schwefelsäure und Destillation der Flüssigkeit die flüchtigen freien Säuren erhielt. Als die Lösung der Natronsalze, sowie sie aus der Fällung der Kalksalzlösung durch kohlensaures Natron hervorging, concentrirt wurde, schied sich daraus eine reichliche Krystallisation von essigsaurem Natron aus. In der Mutterlauge befand sich noch ein in Weingeist unlösliches Salz, was sich beim weiteren Verdunsten der Salzlauge in tafelartigen Krystallen ausschied. Es wurde durch Behandeln der Salzmasse mit Weingeist vom essigsauren Natron getrennt. Die unten angegebene Analyse zeigt, dass die Säure dieses Salzes Ameisensäure ist. Ausserdem stimmen sämmtliche vom Verf. angegebenen Reactionen mit denen der Ameisensäure überein. Die Analyse eines aus jenem Natronsalze dargestellten Bleisalzes ist:

C	8,02	2	—	12	8,05
H	0,72	1	—	1	0,67
O	15,61	3	—	24	16,12
PbO	75,65	1	—	112	75,16
	100,00			149	100,00.

Bei der Reinigung dieses ameisensauren Natrons machte der Verf. die Beobachtung, dass ein ameisensaures Natron mit 6 Atomen Krystallwasser existirt. Eine bei gewöhnlicher Stubenwärme verdunstete Lösung setzte feine, seidenglänzende Nadeln ab, die an der

Luft zerflossen und über Schwefelsäure verwitterten. Zwischen Fliesspapier getrocknet, enthielt es noch 45,00 p. c. Krystallwasser, was der Formel eines Salzes mit 6 At. Wasser entspricht, indem dieselbe 44,18 p. c. erfordert.

Als beim weiteren Verdunsten der vom essig- und ameisensauren Natron getrennten Mutterlauge sich keine Krystalle mehr bildeten, wurde dieselbe mit ihrem doppelten Volum einer verdünnten Schwefelsäure vermischt, welche auf 1 Th. concentrirte Säure 2 Th. Wasser enthielt. Die Mischung blieb etwa einen Tag ruhig stehen, das schwefelsaure Natron krystallisirte während dieser Zeit aus; über den Krystallen befand sich eine wässrige Flüssigkeit und auf dieser schwamm eine nicht unbeträchtliche Menge eines bräunlichen Oels. Das letztere wurde mit einer Pipette vorsichtig abgenommen und einige Male mit seinem gleichen Volum reinem Wasser geschüttelt, um die leichter lösliche Buttersäure von der Valeriansäure zu trennen, die sich dem Geruche nach deutlich erkennen liess. Das Waschwasser, sowie die über den Glaubersalzkrystallen befindliche wässrige Flüssigkeit wurden vereinigt, mit kohlensaurem Natron gesättigt und dann im Wasserbade zur Trockne abgedampft. Die eingetrocknete Salzmasse wurde jetzt wiederum mit Schwefelsäure von der vorhin erwähnten Concentration zersetzt, und dadurch eine Schicht eines fast farblosen Oels erhalten; diese ölige Säure fing schon bei einigen Graden über 100° an zu sieden, aber erst bei 130° zeigte der Siedepunct einige Beständigkeit, was von da bis 140° überging, wurde besonders aufgesammelt; endlich wurde noch eine kleine Menge einer Säure erhalten, deren Siedepunct zwischen 160° und 165° lag.

Metacetonsäure. Die zwischen 130—140° übergegangene Flüssigkeit enthielt Metacetonsäure; sie mischte sich nicht in jedem Verhältnisse mit Wasser. Nach dem Neutralisiren mit Ammoniak und Zusatz von salpetersaurem Silber fiel ein körniger Niederschlag von einem Silbersalze, was sich bei Siedehitze des Wasser zum grossen Theil zersetzte, zum Theil aber beim Erkalten der Lösung wieder ausschied. Im Wasserbade wurden die Krystalle schwarz, stärker erhitzt schmolzen sie und zersetzten sich unter Entwickelung saurer Dämpfe. Der Siedepunct der Metacetonsäure liegt nun nach Gottlieb bei 140°. Die hier bei 130—140° erhaltene Säure hat alle Eigenschaften, welche von der Metacetonsäure bekannt sind. Eine Silberbestimmung vom Silbersalze der Säure ergab überdiess noch 59,30 Silber; die Formel $C_6\ H_5\ Ag\ O_4$ erfordert 59,66.

Nach Gottlieb's Beobachtungen verbindet sich metacetonsaures Silberoxyd mit ameisensaurem Silberoxyd zu einem Doppelsalze. Zur Darstellung dieses Salzes wurde die von der Gewinnung der Metacetonsäure noch übrige Flüssigkeit angewandt, deren Siedepunct bei 130° lag. Man sättigte sie mit Ammoniak und setzte zu der kochenden Flüssigkeit salpetersaures Silber. Es fand eine reichliche Ausscheidung von reducirtem Silber statt, was wahrscheinlich durch noch gegenwärtige Ameisensäure bedingt war. Aus der kochendheiss fil-

trirten Flüssigkeit setzten sich beim Erkalten glänzend weisse, dendritenartig vereinigte Krystalle ab, die sich im Wasserbade schwärzten und bei stärkerem Erbitzen nicht schmolzen. Bei der unten angegebenen Analyse dieses Salzes fand man das Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff = 5 : 4, und das von Silber zu Kohlenstoff = 2 : 10. Es sind dieses genau die Verhältnisse, die dem von Gottlieb beschriebenen Salze entsprechen. Die Flüssigkeit, aus welcher die Metacetonsäure gewonnen wurde, ergab sich demnach als ein Gemisch von Ameisensäure, Essigsäure, Metacetonsäure und Wasser. Die Analyse des Doppelsalzes ist:

C	17,00	10	=	60	17, 4
H	2,34	8	=	8	2,24
O	18,22	8	=	64	18,46
Ag	62,44	2	=	216	62,44
	100,00			348	100,00.

Buttersäure. Es ist vorhin angegeben, dass ausser der Metacetonsäure noch eine kleine Menge einer Flüssigkeit erhalten wurde, deren Siedepunct bei 160—165° lag. Diese Flüssigkeit ist vollkommen farblos. Da der Siedepunct der Buttersäure bei 164° liegt, so konnte diese Flüssigkeit sehr wohl Buttersäure sein. Sie wurde mit Kupferoxyd verbrannt und lieferte die nachstehenden Zahlen, welche mit der procentischen Zusammensetzung der Buttersäure sehr nahe übereinstimmen:

C	54,02	8	=	48	54,54
H	9,33	8	=	8	9,09
O	36,65	4	=	32	36,37
	100,00			88	100,00.

Capronsäure. Das bräunliche Oel, von dem oben bemerkt wurde, dass es den Geruch der Baldriansäure hatte, wurde gleichfalls destillirt. Das übergegangene Destillat war ein fast farbloses Liquidum, was den widerlichen Geruch der fetten Säuren hatte. Gegen Ende der Destillation zeigte sich im Halse der Retorte eine krystallinische weisse Substanz, deren Menge zunahm, bis der Retorteninhalt ganz trocken und kohlig geworden war. Mit Hülfe von Aether und nachherigem Verdunsten der Lösung konnte diese Substanz gesammelt werden. Die Prüfung ergab, dass sie Benzoësäure war. Das ölige Destillat wurde mit der Flüssigkeit vermischt, die nach der Abscheidung der Buttersäure und Metacetonsäure noch übrig geblieben war und einen Siedepunct über 165° hatte. Als dieses Gemisch mit Barytwasser gesättigt war, erhielt man durch Krystallisation drei verschiedene Salze, wovon das zuerst ausgeschiedene capronsaurer Baryt war. Die Menge des Salzes war nur gering, so dass man nicht viele Versuche damit machen konnte. Es war wasserfrei und zeigte sich in halbkugelförmigen Anhäufungen kleiner Prismen. Sein Barytgehalt wurde = 41,30 p. c. gefunden. Die Formel des capronsauren Baryts erfordert 41,72 p. c.

Baldriansäure. Unmittelbar nach Entfernung des vorigen Salzes schieden sich aus der Salzlauge perlmutterglänzende Blättchen von baldriansaurem Baryt aus. Bei Zusatz von salpetersaurem Silber zur Lösung dieses Barytsalzes schieden sich käsige Flocken aus, die sich beim Kochen im Wasser auflösten und nachher in dem essigsauren Silberoxyd ähnlichen Blättchen wieder niederfielen. Das Barytsalz war frei von Krystallwasser. Folgende Zahlen enthalten die Resultate der Analyse:

C	28,83	10	=	60	28,70
H	4,41	9	=	9	4,30
O	—	4	=	32	15,33
Ag	51,79	1	=	108	51,67
				209	100,00.

Das dritte Salz krystallisirte in wasserfreien, concentrisch gruppirten, durchsichtigen Säulchen, die sich in Wasser mit grosser Leichtigkeit auflösten, wesshalb sie sich auch erst aus syrupdicken Lösungen ausschieden. Schon aus dieser Reihenfolge, in der es krystallisirte, folgt, dass das Salz buttersaurer Baryt war, was die folgenden Resultate der Verbrennung desselben bestätigen:

C	30,59	8	=	48,0	30,84
H	4,63	7	=	7,0	4,49
O	15,59	3	=	24,0	15,45
BaO	49,19	1	=	76,6	49,22
	100,00			155,6	100,00.

Ausser diesen drei Salzen zeigte sich noch ein viertes, was sich pulverförmig zugleich mit dem capronsauren Baryt abgeschieden hatte, und etwas schwerer löslich zu sein schien als dieses letztere Salz. Es konnte, zu geringer Menge an Substanz halber, nicht näher untersucht werden.

Die Zersetzungsproducte des Käsestoffs durch Chromsäure. Wenn man Käsestoff mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt, so hat die übergehende Flüssigkeit andere Eigenschaften, als die bei der Destillation von Braunstein mit Schwefelsäure erhaltene. Sie riecht stark betäubend nach Blausäure, hat einen kirschlorbeerartigen Geschmack, ist durch weisse darin schwimmende Flocken trübe und reagirt sauer. Zur Darstellung eines solchen Productes ergaben wiederholte Versuche ein Gemisch von 3 Theilen Schwefelsäure, 30 Th. Wasser und 2 Th. saurem chromsaurem Kali als das günstigste. Man löst auch hier den Käsestoff erst in der mit 2 Theilen Wasser verdünnten Schwefelsäure auf, giesst die Auflösung zu dem in 10 Th. Wasser gelösten chromsauren Kali. Die sogleich mit Heftigkeit eintretende Reaction mässigt man durch Zufügung des noch fehlenden, die oben angegebene Menge ergänzenden Theiles an Wasser. Die Destillation geht sogleich ruhig von statten. Reagentien zeigten im Destillate eine reichliche Menge Blausäure und völlige Abwesenheit von Aldehyden an. Die Blausäure ent-

fernte man durch Rectification über Quecksilberoxyd, doch blieb im Destillate noch eine Substanz, welche demselben einen blausäureähnlichen Geruch ertheilte. Man sättigte es mit Kreide und destillirte wiederum. Man erhielt endlich als Destillat eine trübe wässrige Flüssigkeit, auf welcher ein farbloses Oel schwamm. Durch Rectification der wässrigen, vom Oele getrennten Flüssigkeit konnte man noch eine Quantität des Oeles gewinnen, wobei sie den Geruch nach Blausäure verlor. Aus der nur geringen Menge des wässrigen, milchweissen Theils des Destillates setzte sich ein nach Zimmt riechendes Oel zu Boden, was einen brennend gewürzhaften Geschmack hatte. Es ist bei Uebersicht dieser Behandlung klar, dass nach der vorausgegangenen Abscheidung der Blausäure durch Quecksilberoxyd die übrigen Säuren hier, wie bei der Behandlung der mit Braunstein erhaltenen Producte, an Kalk gebunden in dem Rückstande in der Retorte zurückbleiben mussten. Man hat daher auch hier wiederum die einzelnen Körper in einem nicht sauren und einem sauren Producte zu betrachten.

Die nicht sauren Körper. Aus dem Gemenge derselben schied sich, wie schon angegeben, ein nach Zimmt riechendes Oel durch sein grösseres spec. Gewicht ab, indem es in dem Wasser des Destillates zu Boden sank. Der Verf. erhielt zu wenig von diesem Körper, um es näher untersuchen zu können; es wurde an der Luft nicht fest und ist nicht Bittermandelöl. Die Oele, die auf dem Wasser schwammen, zerlegte man in eine stickstoffhaltige und eine stickstofffreie Substanz.

Die stickstofffreie ist wiederum Metacetonsäurealdehyd (?), von der Zusammensetzung C_6 H_6 O_2. Sie ist schwierig von der stickstoffhaltigen zu trennen, und wurde nur in geringer Menge aus den bei 70—120° übergehenden Portionen einer fractionirten Destillation gewonnen, indem die Producte so lange rectificirt wurden, bis man eine zwischen 55—60° siedende Flüssigkeit erhielt. Der Verf. beschreibt die physischen Eigenschaften und liefert die Resultate zweier Analysen, welche sämmtlich mit den oben bei dem genannten Körper angegebenen übereinstimmen. Eine Bestimmung der Dichtigkeit des Dampfes lieferte die Zahl 2,069, die bei abermaliger Annahme von 4 Vol. Dampf auf 1 Aeq. der Verbindung der berechneten = 2,0105 sehr nahe kommt.

Die stickstoffhaltige (Valeronitril) machte die grössere Menge des zwischen 120—140° siedenden Theils vom Destillate aus. Durch wiederholte Destillation und Entfernung der zuerst und zuletzt übergehenden Antheile erhielt man sie rein. Ihr Siedepunct schwankte zwischen 125—128°, ihr spec. Gew. war bei + 15° = 0,813. Ihr Geruch war bittermandelölähnlich, der Geschmack aromatisch bitter, brennend. Uebrigens war sie farblos, leicht beweglich, in etwa dem vierfachen Volum Wasser löslich und mit Weingeist und Aether in allen Verhältnissen mischbar, sie brannte mit weisser Flamme ohne zu russen. Die unten aufgeführten Zahlen zeigen, dass die Substanz ebenso wie in ihren Eigenschaften auch in ihrer Zusammensetzung

mit dem von Schlieper bei der Zersetzung des Leims durch Chromsäure erhaltenen und mit dem Namen Valeronitril bezeichneten Körper übereinstimmt. Die Analysen ergaben nämlich:

	I.	II.	III.				
C	71,81	71,90	—	10	=	60	72,28
H	10,83	10,94	—	9	=	9	10,84
N	—	—	16,79	1	=	14	16,86
						83	100,00.

Eine Bestimmung des spec. Gew. des Dampfes gab die Zahl 2,892. Die Berechnung der den vorstehenden Atomverhältnissen entsprechenden Volume giebt bei dem gewöhnlichen Verdichtungsverhältnisse auf $^1/_4$ die Zahl 2,877. Ueberdies erhielt man durch Destillation dieses Valeronitrils mit Zusatz von Schwefelsäure auch Baldriansäure. Es ist von Schlieper gezeigt, dass das Valeronitril durch Säuren und Alkalien zur Aufnahme von 3 Aeq. Wasser disponirt, und somit in Ammoniak und Baldriansäure verwandelt werden kann.

In der von der Darstellung des Valeronitrils noch übrigen Flüssigkeit, die über 128° siedete, fand man, nachdem sie bis auf einen kleinen Rest abdestillirt war, eine geringe Menge einer an der Luft bald fest werdenden Substanz, die sich in letzterem Zustande als Benzoësäure auswies.

Die sauren Producte. Die Lösung von den Kalksalzen der Säuren, unter welchen die Blausäure schon durch Quecksilberoxyd entfernt war, behandelte man bis auf eine sogleich vorgenommene Abscheidung der Benzoësäure übrigens ebenso, wie bei der Behandlung mit Braunstein. Wenn man nämlich die zum Syrup eingeengte Kalksalzlauge mit Säure versetzte, so schieden sich sogleich Krystalle von Benzoësäure aus. Aus dem destillirten Filtrate stellte der Verfasser dann noch Ameisensäure, Essigsäure, Baldriansäure und Buttersäure dar, letztere enthielt vielleicht etwas Metacetonsäure.

Unter den Zersetzungsproducten des Käsestoffs durch Chromsäure ist es besonders das Erscheinen von Blausäure und Valeronitril, was die Wirkung der Chromsäure von der des Braunsteins verschiedenen erscheinen lässt.

Bei dieser Verschiedenheit steht das mit chromsaurem Kali erhaltene Resultat dem mit Braunstein gewonnenen sehr nahe. Man kann die Blausäure und das Valeronitril bei ersterem als Ammoniaksalze der Ameisensäure und Baldriansäure betrachten, in denen 3 Aeq. Wasser ausgetreten sind. In der That finden sich beide Säuren in dem mit chromsauren Kali erhaltenen Producte in nur geringen Mengen, sie sind durch die genannten Salze gewissermaassen vertreten, die durch eine höhere Temperatur, als man bei der Behandlung mit Braunstein anwandte, entstanden sind. Daher entwickelt auch der Rückstand von der Braunsteinbehandlung mit Kalk eine so grosse Menge Ammoniak, dass man glauben sollte, es sei der ganze Stickstoff des Caseins in Form von Ammoniak ausgetreten, während aus dem von der Chromsäurebehandlung nur Spuren des-

selben frei werden. Ausserdem enthält das Braunsteingemisch in obigen Portionen überschüssige Schwefelsäure, die das austretende Ammoniak bindet, während im chromsauren Kaligemisch die Schwefelsäure fast vollkommen vom Kali neutralisirt wird. SCHLIEPER hat schon die Beobachtung gemacht, dass man, um aus Leim Valeronitril zu erhalten, eine gewisse Menge von anzuwendender Schwefelsäure nicht überschreiten darf, weil man sonst nur Säuren im Destillate erhält; eine Erfahrung, die des Verf. Versuche bestätigen. Es kommt daher nur darauf an, zu zeigen, auf welche Weise die Ammoniaksalze von Ameisensäure und Baldriansäure Wasser verlieren können. Ameisensaures Ammoniak zerfällt aber schon bei 180° nach DÖBEREINER's Beobachtungen in Blausäure und Wasser. Eine Analogie für die Entstehung des Valeronitrils findet man in der Entstehung des Benzonitrils nach FEHLING; das benzosaure Ammoniak geht bei höherer Temperatur in Benzonitril über. Die Blausäure erscheint in diesem Zusammenhange als Formylnitril, $C_2\ H\ O_3,\ N\ H_3 - H_3\ O_3 = C_2\ N\ H$, ebenso, wie der Ausdruck $C_{14}\ H_5\ O_3,\ N\ H_3 - H_3\ O_3$ auf Benzonitril: $C_{14}\ H_5\ N$ führt. Man kann gewiss annehmen, dass das Gemisch von Schwefelsäure und dem chromsauren Salze einen so hohen Siedepunct hat, dass dabei jene Zerlegung des baldrians. Ammoniaks in Valeronitril und Wasser, und ebenso die des ameisens. Ammoniaks in Blausäure u. Wasser stattfindet, und so erscheint denn das Auftreten der Zersetzungsproducte, an der Stelle jener Säuren selbst, die bei der Braunsteinbehandlung erhalten werden, nur von der Temperatur und der Menge von Schwefelsäure, aber nicht von der Natur des Oxydationsmittels abhängig. Wenn endlich bei der Chromsäurebehandlung unter den Producten die Aldehyde der Essigsäure und Buttersäure fehlen, so liegt dieses in dem zu ihrer Oxydation ausreichenden Sauerstoffgehalte des Gemisches begründet. Vielleicht dürfte die der Natur des Braunsteins nach im Ueberschusse anzuwendende Schwefelsäure das Erscheinen von Valeronitril bei einer Braunsteinbehandlung stets unmöglich machen.

(Schluss folgt.)

Ueber die Darstellung des Chloroforms, von SOUBEIRAN.

Es ist schon durch Zeitungsnachrichten verbreitet, dass das Chloroform sich zur Betäubung bei chirurgischen Operationen viel besser eignet als der Aether. Die Annalen von LIEBIG und WÖHLER Bd. LXV. S. 121 enthalten eine vom Prof. SIMPSON zu Edinburg mitgetheilte Abhandlung, in welcher derselbe die Versuche, welche er zuerst mit Chloroform anstellte, beschreibt. SIMPSON prüfte verschiedene Flüssigkeiten in Hinsicht ihrer Wirkungen als Betäubungsmittel und fand darunter das Chloroform am geeignetsten. 100—120 Tropfen genügen nach seinen Erfahrungen, um die beabsichtigte Wirkung hervorzubringen. Seit den ersten Nachrichten über die glücklichen Erfolge, welche die Anwendung des Chloroforms statt des

Aethers hatten, sind bereits auch von anderen Gelehrten Versuche damit angestellt, und es enthalten die *Compt. rend. T. XXV. p.* 801—808 eine grosse Anzahl von Beschreibungen sehr glücklich ausgeführter Operationen, welche, während der Patient durch Chloroformeinathmungen betäubt war, ausgeführt wurden. Soubeiran, welcher 1831 das Chloroform, was unabhängig von ihm auch von Liebig erhalten wurde, als *Ether bichlorique* beschrieb, giebt jetzt, an dem unten citirten Orte, eine Vorschrift zur Bereitung desselben, die wir in Folge der Bedeutung, welche dieser Körper in neuester Zeit gewonnen hat, hier nachfolgen lassen:

Man nimmt 10 Kilogrm. käuflichen Chlorkalk von ungefähr 90°, vertheilt sie in 60 Kilogrm. Wasser, und füllt mit der dadurch entstehenden Chlorkalkmilch eine kupferne Destillirblase auf $^2/_3$ an. Darauf setzt man 2 Kilogrm. Weingeist von 85° dazu und erhitzt rasch. Bei etwa 80° (R.?) tritt eine heftige Reaction ein, wobei die Flüssigkeit leicht übersteigt, wenn man nicht schnell das Feuer mässigt. Sobald die Destillation begonnen hat, steigert sie sich bald so, dass das Feuer überflüssig ist; nur wenn sie sich verlangsamt, legt man wieder etwas Feuer nach, worauf die Operation schnell beendigt ist. Man erhält etwa 2—3 Liter Flüssigkeit, welche sich bald in zwei Schichten sondert: die untere ist schwer und blassgelb, sie besteht aus Chloroform, was noch Alkohol und ein wenig Chlor enthält; die obere Schicht ist ein Gemenge von Wasser, Alkohol und Chloroform, was nach Verlauf von einigen Tagen noch eine Quantität des Hauptproductes absetzt. Man trennt die Chloroform enthaltende Flüssigkeit durch Decantiren, wäscht sie durch Schütteln mit Wasser und nachher noch mit etwas kohlens. Natron, trocknet dann über Chlorcalcium und destillirt. Die wässrigen Flüssigkeiten, welche bei der ersten Destillation mit dem Chloroform übergingen, sowie die Waschwässer, werden zusammengegossen, mit noch mehr Wasser verdünnt und destillirt. Sie liefern noch eine Quantität von weingeisthaltigem Chloroform, was man wie vorhin reinigt.

Diese Methode der Darstellung hat noch immer den Nachtheil, dass man mit verdünnten Chlorkalklösungen arbeiten muss, wenn man die Bildung anderer Körper möglichst verhüten will, sowie den, dass man sehr grosse Destillirgefässe bei verhältnissmässig kleinen Quantitäten von Weingeist anzuwenden hat. Doch dauert die ganze Operation nicht lange, und man kann sie in einem Tage mehrmals wiederholen.

Bis jetzt scheint es, dass die Ausbeute um so reichlicher ausfällt, je schneller man die Flüssigkeit vor Beginn der Destillation erhitzt, wesshalb denn auch zur Lösung des Chlorkalks sogleich heisses Wasser in die Blase gebracht wurde.

Eine einfache Probe auf die Reinheit des Chloroforms ist die, dass man es in ein erkaltetes Gemisch von gleichen Theilen Wasser und conc. Schwefelsäure giesst. Reines Chloroform hat ein so hohes spec. Gew., dass es in dieser Flüssigkeit noch untersinkt. (*Compt. rend. T. XXV. p.* 799—800.)

Ueber Essigbildung in Tincturen, von Bastik.

Im Allgemeinen zählt man in der Materia medica und in der Pharmacie die Tincturen zu den constantesten Präparaten. Die Veränderungen, welche man mit der Zeit darin vorgehen sieht, schreibt man mehr dem Umstande zu, dass nach und nach der Spiritus verdampft, und sich in Folge dessen Niederschläge der in wässrigerem Spiritus unlöslichen Substanzen bilden. Es ist eine gewöhnliche Erscheinung, dass Tincturen nach und nach heller werden, indem sich zugleich ein Bodensatz in den Gefässen niederschlägt. Dergleichen Veränderungen sind nach dem Verf. häufiger, als man im Allgemeinen annimmt, von allmäligen Zersetzungen der Substanzen selbst bedingt, die sich dann auch auf den Weingeist selbst übertragen und Essigbildung bewirken können. Der Verf. schliesst dieses aus einer Reihe von Versuchen, die er in der Weise anstellte, dass er Tincturen in halbgefüllten Flaschen, die von Zeit zu Zeit geöffnet wurden, lange Zeit stehen liess, so wie dieses bei gewöhnlichem Gebrauche der vorräthigen der Fall ist. Unter solchen Umständen zeigte es sich dann, dass der Weingeist bald mehr bald weniger in Essigsäure umgewandelt war. Die Tincturen hatten eine hellere Farbe angenommen und einen Niederschlag abgesetzt, der bei Ersetzung der oxydirten Alkoholmenge sich nur theilweise wieder löste. Dieses Verhalten zeigt, dass nur ein Theil des Niederschlags durch Verdunstung des Weingeistes gefällt ist, während ein anderer Zersetzungsproducte der darin gelösten Substanzen enthält. Setzte man dergleichen Tincturen dem Luftzutritte ungehindert aus, so verwandelte sich der Weingeist nach und nach völlig in Essigsäure.

Erscheinungen der Art zeigen sich bei gewöhnlichem Weingeiste überall, wenn die darin gelösten Substanzen grosse Neigung zur Selbstzersetzung haben; sie wirken dann, indem sie sich entmischen, wie Fermente. Bei rectificirtem Weingeiste tritt keine Essigbildung ein, ebenso wenig, wenn der Spiritus so stark ist, dass von den leicht zersetzbaren Stoffen, die die Hauptprincipe der in Tincturen enthaltenen Pflanzensubstanzen begleiten, nichts gelöst wird. Dass die Essigbildung aber nur von solchen Stoffen abhängig ist, geht daraus hervor, dass Gemische von reinem Weingeiste u. Wasser nicht in Essiggährung übergehen. Zugleich geht daraus hervor, dass die Entfärbung der Tincturen von der Selbstentmischung gewisser darin gelöster Substanzen abhängig ist. Die Neigung zur Zersetzung ist immer solchen Tincturen mehr eigen, welche weniger Spiritus enthalten. Noch mehr ist dieses natürlicher Weise bei sehr wässrigen, zusammengesetzten flüssigen Extracten der Fall, bei welchen man verschiedene Mittel zur Abhülfe dieses Uebelstandes vielfach in Anwendung gebracht hat, ohne dass dabei die allgemeineren Ursachen der Zersetzung in Anschlag gekommen sind. Wenn man z. B. bei der Bereitung des zusammengesetzten Aloëdecoctes mit Potasche (*compound decoction of aloe*) das Product untersucht, so findet man im frischen Zustande das Kali durch Harze der Aloë und Myrrhe ge-

bunden, es entstehen daraus Harzseifen, die bei Zusatz von Essigsäure keine Kohlensäure entwickeln, während das ausgeschiedene Harz durch Zusatz von Kali oder Weingeist wieder gelöst werden kann. Hat das Präparat längere Zeit gestanden, so geht ein ähnlicher Process durch Essigbildung in demselben vor, die sauren Harze werden ausgeschieden und bilden einen Absatz. Dampft man die dadurch entfärbte Flüssigkeit ab, so kann man Krystalle von essigsaurem Kali daraus erhalten.

Aus diesem Verhalten kann man die so oft aufgeworfenen Fragen, ob man das zusammengesetzte Aloëdecoct klar oder trübe anwenden soll, beantworten. Dieses Präparat wird, wie alle wässrigen Extracte oder Decocte, zu welchen man Weingeist, ihrer besseren Haltbarkeit wegen, hinzusetzt, zuerst dadurch trübe, dass der Weingeist gewisse Stoffe fällt. Die nachher noch eintretende Trübung rührt oft davon her, dass man den Weingeist zu früh hinzusetzt, indem bei der höheren Temperatur ein Theil des Niederschlages noch gelöst bleibt. Man muss die Decocte erst völlig bis zur gewöhnlichen Temperatur abkühlen lassen, bevor man den Weingeist hinzufügt. Tritt bei solcher Vorsicht nachher dennoch eine Trübung ein, so zeigt sie, dass die gelösten Substanzen in Zersetzung übergegangen sind, und in diesem Falle ist die klare Flüssigkeit über dem Absatze nicht mehr, ebenso wenig wie das Gemisch des Absatzes mit derselben, das von der Pharmakopöe vorgeschriebene Product, denn es sind jetzt die Zersetzungsproducte der ursprünglich ausgezogenen Substanzen. So lange man nun die Vorschriften der Pharmakopöen nicht übertreten darf, wird es auch nicht möglich sein, solchen Uebelständen auf anderen Wegen abzuhelfen, als auf solchen, welche die Ursachen der Selbstentmischungen möglichst hemmen, wozu wohl weiter nichts übrig bleibt, als dergleichen Arzneimittel in kleinen völlig angefüllten Flaschen aufzubewahren, wodurch wenigstens die Essigbildung gehindert wird. (*Pharm. Journ. and transact. Vol. VII. p.* 268—270.)

Ueber die Darstellung des Goldoxyds, von Figuier.

Das Goldoxyd (Goldsäure) findet jetzt immer mehr und mehr Anwendung, indem man es bei den galvanischen Vergoldungen statt des Cyangoldes benutzt. Ausserdem wird es jetzt oft von dem Pharmaceuten dargestellt, indem es auch als Arzneimittel gebraucht wird. Der Verf. hat daher die verschiedenen Bereitungsarten desselben geprüft, um auszumitteln, welche die vortheilhafteste sei. Man befolgt bei der Darstellung des Goldoxyds entweder die Methode von Pelletier, indem man aus einer Goldchloridlösung mittels Talkerde das Goldoxyd in einer Verbindung mit Talkerde fällt, und nachher die letztere durch verdünnte Salpetersäure aus der Verbindung auszieht, oder die vom Verf. früher angegebene, indem man aufgelöstes Goldchlorid bei Siedehitze durch kohlensaures Natron mit der Vor-

sicht zersetzt, dass die Flüssigkeit niemals alkalische Reaction annimmt, oder endlich eine später, ebenfalls vom Verf. angegebene Methode, indem man bei gewöhnlicher Temperatur eine Goldchloridlösung, der man zuvor Aetzkali beigemischt hat, mit einer Chlorbariumlösung fällt. Es entsteht hierbei ein Niederschlag von Goldoxydbaryt (goldsaurem Baryt), den man nachher durch verdünnte Salpetersäure zersetzt. Der Verf. stellte nach diesen verschiedenen Methoden Goldoxyd dar und verglich die Ausbeute. Aus 10 Grm. Gold, wenn man nach der Pelletier'schen Vorschrift verfuhr, wurden 9,08 Goldoxyd erhalten. Bei Befolgung der zweiten Methode, mit Anwendung von kohlensaurem Natron, erhielt man aus 10 Grm. Gold 10,48 Grm. Goldoxyd. Die dritte Methode lieferte die grösste Ausbeute, man erhält darnach aus 10 Grm. Gold 11,72 Grm. Goldoxyd. Zugleich ist auch dieser Weg der Darstellung derjenige, nach welchem man das Goldpräparat in der reinsten Form gewinnt. Das, was mit kohlensaurem Natron dargestellt wurde, enthält immer einen Rückhalt von Alkali, während das mit Baryt dargestellte ganz frei von einer solchen Beimischung ist. Der Verf. giebt daher eine bestimmte Vorschrift zur Bereitung des Goldoxydes nach dieser letzten Methode, welche folgende ist:

Man löst 1 Th. Gold in 4 Th. Königswasser auf und dampft die Lösung vorsichtig zur Trockne, löst den Rückstand wieder in Wasser und filtrirt von dem unlöslichen Rückstande des ausgeschiedenen Goldes oder Goldchlorürs ab. Hierauf versetzt man die Auflösung mit so viel Aetzkali, dass sie eine stark alkalische Reaction annimmt. Bald darauf trübt sie sich. Man setzt nun aber Chlorbariumlösung dazu, die sogleich einen gelben Niederschlag von goldsaurem Baryt hervorbringt, und hört mit dem Zusatze von Chlorbarium auf, sobald der Niederschlag mit weisser Farbe niederfällt, was eben anzeigt, dass alles Gold ausgefällt ist. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist fast völlig farblos. Der niedergefallene goldsaure Baryt ist sehr schwer, setzt sich schnell ab und lässt sich leicht durch Abgiessen auswaschen, was man so lange fortsetzt, bis das Abwaschwasser mit Schwefelsäure keinen Niederschlag mehr giebt, worauf man den Goldniederschlag mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Die Flüssigkeit muss aber, wenn die letzten Antheile von Barytsalz zersetzt werden sollen, mit dem Niederschlage einige Minuten lang gekocht werden. Wäscht man dann wieder so lange aus, bis Lackmuspapier nicht mehr geröthet wird, so erhält man das Goldoxyd ganz rein. Eine besondere Aufmerksamkeit muss man noch auf das Trocknen des Oxyds verwenden, nach welcher Methode man es auch dargestellt haben mag. Wenn man es einige Zeit im Wasserbade getrocknet hat, so löst es sich in Salzsäure nicht mehr vollkommen auf, indem ein Rückstand von metallischem Golde bleibt. Trocknet man es in einem Wasserbade, was mit Kohlen geheizt ist, so ist diese Reduction noch bedeutender, wenn das aufsteigende Kohlenoxydgas mit dem Präparate in Berührung kommen kann. Dagegen kann man es unter der Luftpumpe mit Anwendung von Schwefel-

säure sehr gut trocknen, eben so gut aber erhält man es an blosser Luft trocken, wenn man es zwischen mehrfach zusammengelegtem Papiere ruhig liegen lässt.

Das Gold, was in den zu der Darstellung erforderlichen Flüssigkeiten noch enthalten ist, gewinnt man auf folgende Weise wieder. Man hält die Waschwässer, die vom Goldoxyd-Baryt herrühren, getrennt von denen, welche sich beim Waschen des Goldoxyds ansammelten. Die ersteren enthalten viel mehr Gold als die letzteren. Die vom Goldoxyd-Baryt dampft man ein und zersetzt sie mit Schwefelsäure, um den Baryt zu entfernen. Nachdem man die klare Lösung vom gefällten schwefels. Baryt abgegossen hat, reducirt man das Gold mit schwefels. Eisenoxydul. Die Waschwässer vom Goldoxyd dampft man zuerst ebenfalls ein und versetzt sie mit Schwefelsäure. Der Salpetersäure wegen, die in der Flüssigkeit enthalten ist, muss man sie zuerst mit Königswasser abdampfen, bis alle Salpetersäure des Gemisches durch eine geeignete Menge Salzsäure zerstört ist, worauf man den Rückstand in Wasser löst und nun ebenfalls mit Eisenvitriol fällt. Das aus den Waschwässern wiedergewonnene Gold beträgt, bei des Verf. Methode zu arbeiten, etwa 1 Grm., wenn man 30 Grm. Gold auflöst. (*Journ. de Ph. et de Ch. T. XII.* 3. *Sér. p.* 401—406.)

Ueber die Wirkung des Zinks auf selenige Säure, v. Wöhler.

Bei Einwirkung von Zink auf selenige Säure zeigt sich eine Verschiedenheit in Hinsicht auf die Natur der Producte, welche durch die Reaction desselben Metalls auf schweflige Säure entstehen. Es bildet sich aus der selenigen Säure nicht eine der dithionigen Säure entsprechende Verbindung des Selens, es scheidet sich vielmehr reducirtes Selen aus, während die Flüssigkeit ein bis jetzt noch nicht beobachtetes saures selenigsaures Zinksalz aufnimmt. Zinkdrehspäne liefern mit einer concentrirten Lösung von seleniger Säure ein Gemenge von Selenzink und Selen. Blankes Zinkblech bedeckt sich auf der Oberfläche mit einer Schicht von reducirtem Selen. Die davon abgegossene Lösung des entstandenen neuen Salzes kann man bei gelinder Wärme bis zu einem gewissen Grade, später durch freiwilliges Verdunsten oder über Schwefelsäure concentriren. In der syrupdicken Lösung bilden sich nach wochenlangem Stehen grosse gelbe Krystalle aus, deren Analyse zu der Formel $ZnO\ 4\ SeO_2 + 3\ HO$ führte. Man kann dieses Salz als eine Verbindung von 1 At. neutralem selensaurem Zinkoxyd mit 3 At. wasserhaltiger seleniger Säure betrachten $Zn\ SeO_2 + 3\ SeO_2,\ HO$. Die Krystalle haben meist eine ansehnliche Grösse und eine rein gelbe Farbe, wie neutral chromsaures Kali. Sie sind schiefe Rhomboidsäulen, mit abgestumpften Randkanten und zeigen häufig eine Abstumpfung der stumpfen Seitenkanten. Meistens sind zwei Individuen zu einem Zwillinge so verbunden, dass die Zusammensetzungsebene einer der Seitenflächen parallel und der Umdrehungswinkel = 180 ist. Das luft-

beständige Salz löst sich leicht in Wasser, ohne Färbung, seine Lösung ist sauer und wird durch Säuren nicht verändert. Beim Erhitzen scheidet sich neutral selenigsaures Zinkoxyd als krystallinisches Pulver aus, was sich nur sehr langsam weiter auflöst, während die Flüssigkeit selenige Säure aufnimmt. Erhitzt man einen Krystall auf 30—40°, so wird er, indem er dieselbe Zersetzung erleidet, undurchsichtig. Bei weiterem Erhitzen entweicht Wasser, später selenige Säure, und es hinterbleibt je nach der Temperatur neutrales oder basisches selenigsaues Zinkoxyd. Die Analyse des neuen Salzes ist:

ZnO	14,86	1	13,97
SeO_2	76,03	4	76,72
HO	9,10	3	9,31
	99,99		100,00.

(*Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. LXIII. S.* 279—281.)

Kleinere Mittheilungen.

Analyse der beiden Mineralwässer von Pré Saint-Didier, von Abbene.

	Ob. Quelle.	Unt. Quelle.
Chlornatrium	0,036	0,050
Chlormagnesium, Chlorcalcium m. Spuren von Iod- u. Bromverbindungen	0,046	0,060
Gyps	0,040	0,060
Schwefels. Natron mit Spuren v. schwefelsaurem Kali	0,134	0,270
Kohlensaurer Kalk	0,197	0,310
Kohlensaure Talkerde	0,049	0,077
Eisenoxyd	0,006	0,010
Manganoxyd	0,002	0,003
Kieselsäure	0,016	0,020
Organische Substanz	0,034	0,040
Wasser	999,440	999,100
	1000,000	1000,000.

Das spec. Gew. der oberen Quelle ist 1000,71, der unteren 1001,23 bei 16°. Auf 1 Kilogrm. Wasser enthält die obere Quelle 2,5 Cub.-Centim. Kohlensäure, 2,5 Sauerstoff u. 7,5 Stickstoff. Die untere 1,5 Kohlensäure, 2,5 Sauerstoff u. 7,0 Stickstoff. (*Journ. de Ph. et de Ch. T. XII. p.* 412.)

Ueber den Opiumschmuggelhandel in China. Einer Mittheilung aus Fortunes Reisen in China zu Folge sind die Nachrichten über den Opiumschmuggelhandel, so wie man sie in England erhielt, sehr übertrieben. Der Handel mit Opium ist allerdings von der chinesischen Regierung verboten, doch wird derselbe keineswegs durch bewaffnete Schiffsmannschaften betrieben, die, wie man sie dargestellt hat, den Charakter von Seeräubern haben. Die Kaufleute, welche mit Opium handeln, gehören oft zu den angesehensten und sind bedeutende Capitalisten, und das

Geschäft mit Opium wird aus dem Grunde von denselben ungehindert betrieben, weil das Verbot nur ein leeres Wort ist. Die Mandarine bedienen sich des Opiums selbst, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass der Kaiser des himmlischen Reiches selbst ein Verehrer des Opiums ist. Nichts desto weniger aber werden dann und wann sehr strenge Verbote gegen den Opiumhandel erlassen. Zuweilen wird ein neuer Admiral an Orte, wo die Opiumschiffe landen, gesandt, der dann mit grossem Pomp anrückt. Der Reisende erzählt Fälle, in welchen die Capitäne der Opiumschiffe dem Befehle des chinesischen Admirals, die Küste zu verlassen, antworteten, dass sie gut bewaffnet seien und nicht weichen würden. Es erfolgte darauf eine Bitte des Admirals, nur auf einige Tage den Ort zu verlassen. Dieses geschah und der Admiral machte dann einen Bericht an die Regierung, dass er die Flotte der Barbaren geschlagen oder vernichtet habe. (*Pharm. Journ. and transact. Vol. VIII. p.* 290.)

Ueber den sogenannten Reinigungsäther. Es kommt unter diesem Namen jetzt eine Flüssigkeit im Handel vor, welche dazu dienen soll, den fuseligen Branntwein und Spiritus zu reinigen. Dieser Aether hat eine etwas gelbliche Farbe und hinterlässt beim Verdunsten ein braunes harzähnliches Extract, was einen brennenden Geschmack und einen schwach gewürzhaften Geruch nach Coriander hat. Man sieht daraus, dass dieses Product in der Weise den Zweck, für welchen es bestimmt ist, erfüllt, dass der Geschmack des Fuselöls durch den der im Aether gelösten, brennend schmeckenden Substanz, und eben so der Geruch durch den des Aethers und einiger Gewürze verdeckt wird. Dieser Reinigungsäther verdient daher wohl mehr den Namen Verunreinigungsäther. K.

ANZEIGER.

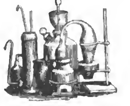
Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in **Leipzig** zu beziehen.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

(Hiezu eine Beilage „Chemische u. pharmac. Werke," von Lippert u. Schmidt (W. Schmidt) in Halle.)

Pharmaceutisches





Central Blatt.

26. Januar 1848. № 4.

Redaction: *Dr.* W. Knop.

Ueber Hydrocyanharmalin, von Fritzsche.

Das Harmalin geht mit der Blausäure eine sehr merkwürdige Verbindung ein. Es entsteht nämlich durch die Vereinigung der Blausäure mit der Base nicht, wie gewöhnlich, ein Salz, sondern eine neue Base, welche sich nun mit anderen Säuren zu Salzen verbindet, ohne dass dabei Blausäure frei wird. Ebenso wenig wird aus dem Hydrocyanharmalin durch Alkalien das Harmalin von der Blausäure abgeschieden. Die Salze, welche das Hydrocyanharmalin bildet, sind von denen des Harmalins sehr bestimmt unterschieden, und es ist daher durchaus kein Zweifel, dass das Hydrocyanharmalin ein durch Paarung von Blausäure und Harmalin neu entstandenes Alkaloid ist. Beide Körper verbinden sich sowohl direct, als bei Wechselzersetzung von löslichen Cyanmetallen mit Harmalinsalzen mit einander, ja selbst aus essigsaurem Harmalin bildet freie Blausäure das Harmalin in Hydrocyanharmalin um. Unter den verschiedenen Methoden, nach welchen man die neue Base darstellen kann, liefert folgende das günstigste Resultat: Man löst in verdünnter, kochender alkoholischer Blausäure Harmalin bis zur Sättigung auf und filtrirt noch heiss. Es scheidet sich dann beim Erkalten das neugebildete Alkaloid in kleinen rhombischen Tafeln aus. Man kann sich sehr schnell grössere Mengen von Hydrocyanharmalin verschaffen, wenn man die Lösung eines Harmalinsalzes mit der von Cyankalium in Wasser, oder statt des Cyankaliums erst mit Blausäure und dann mit

Alkali versetzt. Da das Hydrocyanharmalin in Wasser unlöslich ist, so scheidet es sich sogleich aus. Es bildet dann einen durchaus nicht krystallinischen flockigen weissen Niederschlag, der auch unter dem Mikroskope formlos erscheint und sich beim Trocknen theilweise unter Blausäureentwicklung zersetzt. Diese Zersetzung des Präparates verhütet man dadurch, dass man den noch feuchten Niederschlag in heissem Weingeiste löst, worauf sich beim Erkalten Krystalle der Verbindung ausscheiden. Auch kann man sich zur Fällung sogleich einer alkoholischen Harmalinlösung bedienen, wodurch man den Niederschlag in Form eines krystallinischen Pulvers erhält. Beigemischtes Harmalin kann man dem Hydrocyanharmalin durch blosses Uebergiessen mit verdünnter Essigsäure entziehen, indem dieselbe ersteres leicht löst und auf letzteres nur wenig einwirkt.

Eigenschaften des Hydrocyanharmalins. Die neue Base bildet im reinen Zustande dünne rhombische Tafeln, die sich an der Luft und bei 100° unverändert erhalten. Bei ungefähr 180° zersetzt sich das Hydrocyanharmalin vollständig in Blausäure und Harmalin. Auch beim Kochen mit Wasser, worin es bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich ist, und mit Weingeist, worin es sich bei höherer Temperatur mehr als bei gewöhnlicher löst, erleidet es nach und nach dieselbe Zersetzung.

Zusammensetzung des Hydrocyanharmalins. Beim Zusammentreten von Blausäure mit Harmalin wird weder Wasser aufgenommen, noch scheidet sich beim Zerfallen desselben in seine beiden näheren Bestandtheile Wasser ab. Die Analyse zeigt ferner, dass es aus gleichen Aeq. Harmalin und Blausäure zusammengesetzt ist; es wurde eine approximative Elementaranalyse angestellt, ausserdem aber das Gewicht der Bestandtheile in einer gewogenen Menge bestimmt. Die Verbrennung ergab:

C	69,89	29	=	2178,48	70,481
H	6,49	15	=	187,20	6,057
N	—	3	=	525,18	16,991
O	—	2	=	200,00	6,471
				3090,86	100,000.

Beim Erhitzen des Hydrocyanharmalins im Chlorzinkbade und Darüberleiten eines trocknen Luftstroms wurde die Blausäure vollkommen ausgetrieben, während das Harmalin unverändert zurückblieb. Die Wägungen ergaben das in Folgendem mit dem berechneten verglichene Resultat:

Harmalin	89,04	1	=	2753,08	89,072
Blausäure	10,96	1	=	337,78	10,928
	100,00			3090,86	100,000.

Hydrocyanharmalinsalze. Das Hydrocyanharmalin sättigt genau so viel von einer Säure, als das in ihm enthaltene Harmalin allein sättigen würde. Alle seine Salze aber sind von geringer Be-

ständigkeit und haben sehr grosse Neigung, in Blausäure und Harmalinsalze zu zerfallen. Ein solches Zerfallen erfolgt theilweise schon vor und nach dem Ausscheiden der Hydrocyanharmalinsalze aus den zu ihrer Darstellung gemachten Lösungen des Alkaloids in Säuren, und zwar um so leichter, je verdünnter die Lösungen sind. Auch die schon im festen Zustande ausgeschiedenen Salze zerfallen beim Trocknen in derselben Weise, sowie überhaupt mit der Zeit in Harmalinsalze und Blausäure, deren Geruch sie aus diesem Grunde verbreiten. Sie gehen mit ihrer Zersetzung aus dem farblosen Zustande in einen gelbgefärbten über. Es ist daher schwierig, solche Salze für die Analyse rein genug herzustellen; vor der Hand ist nur die Zusammensetzung des salzsauren Salzes ausgemittelt. Bei der Darstellung der Salze muss man das fertig gebildete Hydrocyanharmalin in den Säuren auflösen. Es scheint, dass man nicht mit allen Säuren, z. B. nicht mit Essigsäure, Verbindungen erhalten kann. Auch wenn man (ausser dem essigsauren Harmalin) Harmalinsalze mit Blausäure übergiesst, entstehen die Hydrocyanharmalinsalze nicht.

Salzsaures Hydrocyanharmalin. Uebergiesst man Hydrocyanharmalin zuerst mit etwas Wasser und dann mit Salzsäure, so löst sich, wenn das Salz zerrieben war, erst alles auf, und dann scheidet sich das salzsaure Salz in Form eines aus sehr ausgebildeten kleinen Krystallen bestehenden Pulvers aus. Diese Krystalle sind Rhombenoctaëder mit secundären Flächen, und daher auf das Bestimmteste schon mittels des Mikroskopes von den verlängerten Prismen des salzs. Harmalins verschieden. Entfernt man sie schnell aus der Mutterlauge, so erhält man sie frei von salzsaurem Harmalin, und für die Analyse hinlänglich rein. Bei der Analyse eines solchen Salzes wurde das Salz mit Wasser gekocht, die dadurch ausgetriebene Blausäure leitete man in eine Lösung von salpetersaurem Silber, man zersetzte die rückständige Lösung von salzsaurem Harmalin durch Ammoniak und bestimmte sowohl das gefällte Harmalin als auch nachher die damit verbundene Salzsäure durch Silberlösung. Die erhaltenen Zahlen sind in Folgendem mit der Berechnung verglichen:

Harmalin	74,63	1	= 2753,08	77,625
Blausäure	0,51	1	= 337,78	9,524
Salzsäure	12,86	1	= 455,76	12,851
	100,00		100,00	100,000.

Schwefelsaures Hydrocyanharmalin erhält man durch Uebergiessen des Alkaloides mit Schwefelsäure, wobei man je nach der Concentration der Säure verschiedene Erscheinungen beobachtet. Die concentrirteste Säure löst das Alkaloid ohne alle Zersetzung zu einer gelben Flüssigkeit auf, welche sowohl durch freiwilliges Anziehen von Wasser, als auch durch vorsichtiges Vermischen damit farblos wird, und nun Krystalle von schwefelsaurem Hydrocyanharmalin absetzt. Eine wenig verdünnte Säure wandelt das Alkaloid mit scheinbarer Beibehaltung seiner Form, ohne vorhergegan-

gene sichtbare Auflösung, in das schwefelsaure Salz um; bringt man dagegen feinvertheiltes Alkaloid mit hinreichend verdünnter Säure zusammen, so löst sich anfangs alles zu einer klaren und farblosen Flüssigkeit auf, und aus dieser scheidet sich nach einiger Zeit ein Theil des Salzes in compacten mikroskopischen Krystallen aus, welche mit denen des schwefelsauren Harmalins ebenso wenig verwechselt werden können, als dies bei dem salzsauren Salze der Fall ist.

Salpetersaures Hydrocyanharmalin. Bringt man Hydrocyanharmalin mit Salpetersäure zusammen, so entsteht aus der Vereinigung der beiden Körper zuerst ein ölartiger, in der Mutterlauge schwimmender Körper, welcher erst nach einiger Zeit zu einer festen krystallinischen Masse erhärtet. Feinvertheiltes und mit vielem Wasser angerührtes Alkaloid löst sich durch Zusatz von Salpetersäure zu einer klaren Flüssigkeit auf, welche nach einiger Zeit Krystalle des salpetersauren Salzes, gewöhnlich aber auch sehr bald salpetersaures Harmalin absetzt.

Constitution des Hydrocyanharmalins. Fritzsche erklärt sich bei Betrachtung der Constitution der Alkaloide für die Ansicht von Berzelius, wonach dieselben als mit Ammoniak gepaarte Körper erscheinen. Das Harmalin = $C_{27} H_{14} N_2 O_2$ besteht danach aus Ammoniak und dem Paarlinge $C_{27} H_{11} N O_2$. Dieser letztere Körper hat sich nun mit Blausäure verbunden und es ist das dadurch gebildete Salz desselben mit dem Ammoniak wiederum zu einer gepaarten Verbindung zusammengetreten. Es schliesst sich das Hydrocyanharmalin dadurch denjenigen Körpern an, bei welchen der Paarling ein salpetrigsaures organisches Oxyd ist. Das leichte Ein- und Austreten der Blausäure in die Zusammensetzung des Harmalins macht die Natur der gepaarten Körper mit der Entdeckung des Hydrocyanharmalins klarer als irgend eine andere der bis jetzt bekannten hierhergehörigen Verbindungen. Man kann daher für das Hydrocyanharmalin und seine Verbindungen die folgenden rationellen Formeln geben: 1) Hydrocyanharmalinammoniak = hcyhml Ak = ($C_{27} H_{11} N O_2$ + Cy H) + Ak. 2) Hydrocyanharmalinammoniumchlorid = hcyhml, Am Cl = [($C_{27} H_{11} N O_2$ + Cy H) + Am] Cl. 3) Schwefelsaures Hydrocyanharmalinammoniumoxyd = hcyhml, AmO, SO_3 = [($C_{27} H_{11} N O_2$ + Cy H) + AmO] SO_3.

Verwandlungen des Hydrocyanharmalins. Der Verf. führt vor der Hand nur einige Thatsachen über das Verhalten des Hydrocyanharmalins an, welche noch mehr Aufschluss über die Natur dieses Körpers geben. Oxydirende Substanzen wirken nämlich auf dasselbe nicht wie auf ein blausaures Salz des Harmalins ein, sondern sie bilden eigenthümliche Zersetzungsproducte. Versetzt man feinzertheiltes, mit Wasser angerührtes Hydrocyanharmalin mit einem grossen Ueberschusse von Salpetersäure, und erhitzt nun dieses Gemenge zum Sieden, so nimmt die Flüssigkeit, während sich der grösste Theil des Alkaloides auflöst, beim Kochen unter Entwickelung von salpetriger Säure bald eine schön purpurrothe Farbe an, und wenn man sie dann noch heiss filtrirt, so setzt sich aus ihr

beim Erkalten ein prächtigrother pulverförmiger, unter dem Mikroskope als runde, nicht krystallinische Körner erscheinender Körper ab. Aus der davon abfiltrirten Mutterlauge scheidet sich eine weitere Menge dieses Körpers beim Verdünnen mit Wasser aus, und dasselbe findet auch beim unvollständigen Sättigen mit Ammoniak statt, ein Ueberschuss von Ammoniak aber schlägt daraus einen schön grünen Körper nieder, in welchen sich auch der bereits ausgeschiedene rothe Körper beim Zusammenbringen mit Ammoniak augenblicklich umwandelt. Dieser rothe Körper besitzt nur eine geringe Beständigkeit; in Alkohol z. B. löst er sich zwar ziemlich leicht mit schöner Purpurfarbe auf, allein diese Farbe geht bald in eine schmuziggelbe über, und es gelingt nicht, durch Verdampfen der rothen Lösung den rothen Körper unverändert wieder zu erhalten. Aether nimmt damit keine rothe Farbe an, zieht jedoch daraus eine beim Verdampfen zurückbleibende Substanz aus, von welcher noch auszumitteln ist, ob sie nur ein Gemengtheil oder schon ein Verwandlungsproduct ist. Ausserdem aber enthält die Flüssigkeit, wenn sie durch Wasser nicht mehr gefällt wird, noch andere Producte; auch ändern die Zersetzungsproducte ab, wenn man die Methode modificirt, oder wenn man statt Wasser und Salpetersäure Weingeist und Salpetersäure anwendet. Salzsäure und chlorsaures Kali bilden aus dem Hydrocyanharmalin einen harzähnlichen Körper. Die hier angedeuteten Zersetzungsproducte sollen in Zukunft weiter studirt werden. (*Bullet. de St. Pétersb. T. VI. No.* 139. *p.* 290—300.)

Ueber einige flüchtige Zersetzungsproducte des Albumins, Fibrins, Caseins und Leims durch sauerstoffreiche Körper, von G. Guckelberger.

(Schluss.)

Oxydationsproducte des Albumins, Fibrins u. Leims. Die Vergleichung des bisher über die Zersetzungsproducte von Casein durch Chromsäure Mitgetheilten mit dem, was Schlieper (Centralbl. 1846. S. 930) über die Producte der Einwirkung von Chromsäure auf Leim kennen gelehrt hat, zeigt schon eine grosse Uebereinstimmung der dadurch entstehenden Körper. Es werden hier nun ferner die Zersetzungsproducte von Casein, Fibrin und Leim mit Braunstein und Schwefelsäure, weiter unten die derselben Stoffe durch Chromsäure abgehandelt. Das Fibrin, was zu den Versuchen diente, war durch Schlagen von frischem Blute erhalten. Es wurde mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis das Wasser farblos ablief, dann noch einige Male mit heissem Wasser übergossen, stark ausgepresst und getrocknet. Das Albumin war ebenfalls aus Blut dargestellt. Man hatte die Blutkörperchen durch Anwendung einer gesättigten Glaubersalzlösung ab-, und aus der nur noch schwach röthlichen Flüssigkeit das Albumin durch Erhitzen in coagulirtem Zustande ausgeschieden. Es wurde mit heissem Wasser gewaschen und ausgepresst und dann getrocknet. Zu den Versuchen mit Leim

diente eine gute käufliche Sorte, die ohne weitere Reinigung verwandt wurde. Uebrigens verfuhr man genau wie mit dem Käsestoff, und es zeigten sich die oben angegebenen Verhältnisse unter Braunstein, sowie unter chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure auch hierbei am günstigsten.

Zersetzung durch Braunstein und Schwefelsäure. Die Destillate, welche bei der Zersetzung der drei Substanzen durch Braunstein und Schwefelsäure erhalten wurden, zeigten weder unter einander noch bei Vergleichung mit dem auf dieselbe Weise aus Käsestoff erhaltenen Producte eine Verschiedenheit. Sie enthielten sämmtlich keine Spur von Blausäure und zeigten die Reactionen von Aldehyden und von freien Säuren. Man sättigte die Säuren auch hier wieder mit Kalk, und trennte die nicht sauren Producte durch Destillation von der Lösung der Kalksalze. Da die Behandlung im Allgemeinen überhaupt dieselbe blieb, so geben wir hier nur die Resultate derselben. Man zerlegte nämlich hier genau so, wie beim Casein, die nicht sauren öligen Producte durch fractionirte Destillation in vier Flüssigkeiten von verschiedenen Siedepuncten.

Essigsäurealdehyd war wiederum die Hauptsubstanz des zuerst übergehenden Theils, oder das flüchtigste unter den Producten. Aus Leim wurde davon mehr als aus Albumin und Fibrin erhalten. Die vom Verf. angeführten Analysen der Substanz stimmen mit der procentischen Berechnung nach der Formel $C_4\ H_4\ O_2$ vollkommen. Auch die Analysen des Aldehydammoniaks, was mit dem aus Albumin erhaltenen Aldehyd dargestellt war, lassen keinen Zweifel über die Natur der Substanz, da sie mit der Formel dieser Verbindung im Einklange stehen.

Der Körper $C_6\ H_6\ O_2$ (Metacetonsäurealdehyd). Aus Fibrin und aus Albumin wurde eine zur Analyse ausreichende Menge dieser Substanz erhalten. Sie ist im zweiten Fragmente der Destillation, dem zwischen 50—80° siedenden, enthalten, und wurde wie früher durch weitere Rectification gereinigt. Beim Leim fand sie sich nicht; sie entsteht entweder aus Leim überhaupt nicht, oder doch nur in so geringer Menge, dass man sie nicht von Essigsäurealdehyd und Buttersäurealdehyd trennen kann, und es liegt hierin der einzige Unterschied, den man zwischen den Zersetzungsproducten des Leims und denen des Albumins oder Fibrins und Caseins finden konnte. Die vom Verf. angeführten Analysen einer aus Albumin und einer aus Fibrin dargestellten Substanz stimmen genau mit der Berechnung nach obiger Formel.

Buttersäurealdehyd. Das dritte Fragment von der Rectification der nicht sauren Producte, was bei Siedehitze des Wasserbades überging, enthielt bei Leim und Albumin wenig, bei Fibrin mehr von dem Aldehyd der Buttersäure. Nach der Reinigung durch wiederholte fractionirte Rectification zeigte das Product das oben beim Buttersäurealdehyd angegebene charakteristische Verhalten zu wässrigem Ammoniak, es schieden sich beim Schütteln damit

Krystalle der in der Flüssigkeit unlöslichen Ammoniakverbindung aus, die, wie der Aldehyd selbst, analysirt wurden. Die Analysen, welche der Verf. anführt, stimmen genau mit der Formel C_8 H_7 O, HO, und für die Ammoniakverbindung mit der Formel C_8 H_7 O_2 HO, NH_3 + 10 HO.

Bittermandelöl. Die zuletzt übergehende Flüssigkeit, das vierte Fragment, enthielt als Hauptbestandtheil Bittermandelöl. Der Geruch des Productes, die Eigenschaft, am Luftzutritt in Benzoësäure überzugehen, sowie endlich sowohl mit der erhaltenen Benzoësäure, wie mit dem Bittermandelöl selbst angestellte und vom Verf. angeführte genaue Analysen zeigen, dass bei allen drei Stoffen, ebenso wie beim Casein, dieses Oel gebildet wird.

Die Säuren. Dieselbe Uebereinstimmung, welche die nicht sauren Oxydationsproducte des Albumins, Fibrins und Leims mit denen des Caseins zeigen, findet sich auch unter den Säuren. Der Verf. übergeht hier die Mittheilung seiner analytischen Resultate und theilt über die Mengenverhältnisse Folgendes mit:

Essigsäure und Ameisensäure fanden sich bei allen drei Stoffen im Verhältnisse zu den übrigen Säuren am reichlichsten. Buttersäure fand sich beim Fibrin, Baldriansäure beim Leim mehr als bei den übrigen Stoffen. Benzoësäure fand sich stets in geringer Menge. Es war zwar nicht möglich, die Metacetonsäure für sich im reinen Zustande darzustellen, oder in Verbindung mit Silberoxyd zu erkennen und zu analysiren, allein die erste Portion Säure, welche unter 130° bei der Reindarstellung der Buttersäure durch Destillation erhalten wurde, und welche die Metacetonsäure, wenn sie vorhanden, nebst Essigsäure enthalten musste, gab mit Silberoxyd ein Salz, welches durch Auflösen in kochendem Wasser und Krystallisiren in derselben Form erhalten wurde, wie das bekannte, von Gottlieb entdeckte Doppelsalz. Es konnte leider nur eine Silberbestimmung gemacht werden, wobei 61,71 p. c. Silber gefunden wurden. Der Zusammensetzung des Doppelsalzes entsprechen 62,06 p. c. Capronsäure wurde nicht gefunden; es ist jedoch nicht zu bezweifeln, dass sie stets vorhanden war, denn es besass die Baldriansäure immer einen üblen, schweissartigen Geruch, welcher der reinen Säure nicht angehört, und es wurde der Silbergehalt in den dargestellten Salzen stets etwas zu niedrig gefunden. Um die Capron- und Metacetonsäure nachzuweisen, müssen sehr bedeutende Quantitäten der Substanzen in Arbeit genommen werden.

Behandlung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Die Zersetzungsproducte von Albumin, Fibrin, Leim und Casein sind bei Anwendung des oben angegebenen Gemisches völlig gleich. Die Destillate, welche die genannten Substanzen liefern, sind alle reich an Blausäure. Es scheidet sich nach der Rectification über Quecksilberoxyd aus der Flüssigkeit, bei sämmtlichen, eine geringe Menge des nach Zimmt riechenden Oels ab, und unter den sauren Producten finden sich wieder reichliche Mengen von Essigsäure. Buttersäure erhielt man aus Fibrin mehr als aus Albumin

und Käsestoff. Sowohl aus Albumin wie aus Fibrin erhielt man Valeronitril in völliger Reinheit. Die stickstofffreie Substanz, welche schon beim Casein, und zwar bei der Behandlung der valeronitrilhaltigen Flüssigkeit, erwähnt wurde, konnte hier, zu geringer Menge wegen, nicht rein dargestellt werden.

Die vom Verf. mit Casein, Leim, Albumin und Fibrin vorgenommene Behandlung mit Schwefelsäure und Braunstein, sowie die von Casein, Albumin und Fibrin mit Chromsäure, zeigte, vereint mit Schlieper's Untersuchung der Zersetzungsproducte des Leims durch Chromsäure, dass sich alle jene Substanzen zu Chromsäure oder Braunstein und Schwefelsäure im Wesentlichen auf gleiche Weise verhalten. Man darf indessen nicht glauben, dass die Producte blos durch einfache Oxydation entstehen; die Erfahrung, dass man eine reichlichere Menge von flüchtigen Producten erhält, wenn man die Lösungen der Stoffe erst längere Zeit in Schwefelsäure gelöst stehen lässt, lehrt, dass die Schwefelsäure zuerst eine Spaltung der organischen Gruppen bedingt. Da nun bei der Behandlung mit Braunstein und mit Chromsäure, zwei Körper, die den Sauerstoff mit verschiedener Festigkeit gebunden enthalten, die Producte constant blieben, so folgt, dass diese Producte nur von einer gewissen Sauerstoffmenge, nicht aber von der Zeit, in welcher dieselbe aufgenommen wird, abhängig sind. Aus den Untersuchungen Bopp's sind schon mehrere Spaltungsproducte jener Substanzen, in welche sie bei Behandlung mit Mineralsäuren zerfallen, bekannt, dahin gehören Leucin und Tbyrosin. Vom Leucin ist wiederum bekannt, dass es unter Umständen in Ammoniak und Baldriansäure zerfällt, welche beide unter den Zersetzungsproducten, welche den Gegenstand dieser Abhandlung ausmachen, stets vorhanden sind. So wird man bei genauem Studium auch die Gruppe, von welcher das Bittermandelöl stammt, nachweisen können. Wenn schon die gegebenen Resultate noch nicht ausreichen, über den Zusammenhang der vier Stoffe genauere Aufschlüsse zu geben, so scheint aus den relativen Mengen der Zersetzungsproducte doch hervorzugehen, dass das Fibrin gleichsam einen Uebergang vom Casein oder vom Albumin zur Leimsubstanz bildet. Bei einer quantitativen Vergleichung der einzelnen Mengen der Producte kann man bei einem Verfahren, wie es hier befolgt wurde, nicht von den absoluten Quantitäten des angewandten Caseins, Fibrins etc. ausgehen. Dagegen liefert für die nicht flüchtigen Producte das ölige Gemisch, so wie es nach wiederholten Rectificationen hervorgeht, einen Anhaltepunct, wenn man bei den einzelnen Stoffen von einer gewogenen Menge des rohen Oels ausgeht und nun die darin enthaltenen Quantitäten der einzelnen Zersetzungsproducte bestimmt. Ebenso muss man die Säuren in Betracht ziehen, die den in dem Oele enthaltenen Substanzen entsprechen, da es sich wohl von selbst versteht, dass Essigsäurealdehyd und Essigsäure, ferner Bittermandelöl und Benzoësäure von denselben organischen Gruppen abstammen. Man muss sie daher zusammenfassen. Reiht man nun Casein, Albumin, Fi-

brin und Leim so aneinander, dass sie in der Weise aufeinander folgen, wie sie eine grössere Menge Essigsäure bei ihrer Oxydation liefern, so treten sie in der soeben beobachteten Ordnung zusammen. Der Leim lieferte am meisten Essigsäure, auch lieferte derselbe am meisten Ameisensäure. Wählt man man bei einer solchen Anordnung die Mengen von Benzoësäure und Bittermandelöl als Maassstab, so bilden jene Stoffe folgende Reihe: Leim, Fibrin oder Albumin, Casein, in welcher das Casein die grösste Menge liefert. Das Fibrin unterscheidet sich von allen Stoffen durch die bei ihm am grössten ausfallende Menge von Buttersäure und deren Aldehyd. Der Leim liefert davon am wenigsten. Baldriansäure liefert der Leim am meisten, Casein und Albumin geben davon am wenigsten. Es steht daher in drei Fällen das Fibrin einerseits zwischen Casein und Albumin, andererseits zwischen Leim und Albumin, während es durch die Buttersäure und deren Aldehyd aus jenen Reihen hervortritt.

Das Erscheinen von Aldehyd unter den Zersetzungsproducten des Caseins und des Leims macht es vielleicht wahrscheinlich, dass bei der Oxydation von Fetten auch erst Aldehyde entstehen, bevor sich die Redtenbacher'sche Reihe von Säuren $(C\ H)_n\ O_4$ bildet. Der Aldehyd, den man bisher nur als Oxydationsproduct des Weingeistes kannte, wurde vom Verf. auch bei Behandlung von Milchzucker mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure. und von Engelhardt bei der Destillation von milchsaurem Kupferoxyd erhalten. Man sollte danach vermuthen, dass die Blutbestandtheile einen stickstofffreien Körper, ein Kohlenhydrat, vielleicht Milchzucker oder Fett, als nähere Bestandtheile einschlössen. der bei der Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure den Aldehyd liefert. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV. S.* 39—100.)

Ueber den Talgbaum, *Stillingia sebifera*, v. Dr. Rawes.

Der Talgbaum, *Stillingia sebifera*, wächst in grosser Menge in den Thälern von Chusan, und man gewinnt daselbst jährlich sehr bedeutende Quantitäten von Talg und Oel aus den Samen dieser Pflanze. In verschiedenen Gegenden der Insel hat man besondere Talgfabriken errichtet. Dr. Rawes bei der Madras-Armee, der eine Zeit lang auf der Insel Chusan wohnte, berichtet über die Art, wie die Chinesen das Talg aus den Samen gewinnen, Folgendes:

Man sammelt zu Anfang der kälteren Jahreszeit, im November und December, sobald alle Blätter von den Bäumen abgefallen sind, die Samen und befreit sie von den Stielen. Man bringt sie darauf in einen hölzernen Cylinder, der oben offen und unten mit einem durchlöcherten Boden versehen ist. Man stellt diesen Cylinder über einen 6 bis 8 Zoll tiefen eisernen Kessel, in welchem man Wasser zum Sieden bringt, durch dessen Dampf die Samen in dem Cylinder erhitzt werden, worauf das Talg erweicht und leichter davon

getrennt werden kann. Nachdem die Samen etwa 10 Minuten lang dem Dampfe ausgesetzt waren, bringt man sie in einen grösseren steinernen Mörser und stösst sie mit steinernen Pistillen vorsichtig durch, wobei das Talg von den Samen abspringt. Man bringt sie dann auf ein Sieb, erhitzt sie nachher nochmals über Feuer und siebt sie durch, worauf sie ein zweites Mal dem Dampfe ausgesetzt und wie zuerst behandelt werden. Den Rückstand von den Samen zerstösst man, um daraus noch Oel zu pressen. Das durch das Sieb gefallene Talg hat das Ansehen von grobem Leinsamenmehl, ist aber dunkler. Die braune Farbe rührt von der Hülle her, die zwischen dem Talg und dem Samen liegt und durch das Stossen und Absieben losgegangen und mit dem Talg gemengt ist. In diesem Zustande streut man es auf kreisförmige aus Stroh geflochtene Scheiben, die man aufeinander legt und zu einem Cylinder aufthürmt, den man nachher in die Presse bringt. Die Presse ist eine sehr einfache und grobe Vorrichtung, die dem Zwecke aber, wie alle chinesischen Dinge, sehr gut entspricht. Sie besteht nämlich aus zwei nebeneinander befindlichen Balken von beträchtlicher Dicke, die etwa 1½ Fuss weit auseinander liegen. Unten befindet sich ein Boden aus einem starken Holzscheit, was eine Art Trog bildet. Das Ganze wird durch Eisen zusammengehalten. Das Pressen des Talgs geschieht dann durch Keile, die man fest eintreibt. Das Talg erscheint in dem frisch gepressten Zustande halbflüssig, völlig rein und von schön weisser Farbe, es erhärtet bald und ist dann leicht zerbrechlich. Die Gefässe, in welche das ausgepresste Talg durch eine in dem Boden der Presse angebrachte Oeffnung ausfliesst, bestreut man innerhalb mit einer trocknen rothen Erde, um das Anhaften zu verhüten. Nach dem Erkalten fallen die Talgkuchen leicht heraus und werden in dieser Form in den Handel gebracht. Die Kerzen, die man aus diesem Pflanzentalge verfertigt, werden bei heissem Wetter leicht weich. Man überzieht sie daher mit verschieden gefärbtem Wachs. Die rückständigen Presskuchen wirft man als Dünger auf das Land. (*Pharmac. Journ. and transact. Vol. VII. p.* 288—290.)

Ueber krystallisirte Hydrate von Zink und Cadmium, von Nicklés.

Es giebt ein Mineral, ein kupferhaltiges Zinkoxydhydrat, von dem man nur weiss, dass es Zinkoxydhydrat und Kupferoxydhydrat enthält, und dass es nach einem geraden rhombischen Prisma spaltbar ist. Runge hat zuerst beobachtet, dass sich bei einem Zink-Eisenelemente, bei welchem Ammoniak oder Kali den flüssigen Leiter bildete, ebenfalls ein krystallisirtes Zinkhydrat bildet, dessen Zusammensetzung von Schindler ausgemittelt wurde. Der Verf. hat die Analyse wiederholt, sie stimmt mit der von Schindler, so wie mit der Rechnung überein. Die Dichtigkeit fand der Verf. = 2,677

bei 18,5°. Die Krystallformen dieses Minerals gehören einem geraden rhombischen Prisma an, was fast immer auf dieselbe Weise modificirt erscheint. Das obere Ende ist durch ein der grossen horizontalen Achse gleich geneigtes Dach begränzt. Die Seitenkanten sind meistens durch Flächen ersetzt. Diese Modificationen finden sich bei den der grossen Achse zugehörigen Kanten constant, die beiden übrigen Kanten sind weniger häufig modificirt. Eine vom Verf. gegebene Winkelmessung zeigt, dass diese künstlichen Krystalle demselben Systeme, in welchem das natürliche Mineral krystallisirt, angehören. Bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Zink einer Zinkeisencombination wird das gewalzte käufliche Zink viel schneller angegriffen als granulirtes. Es hat dieses darin seinen Grund, dass das geschmolzene und erkaltete Zink eine krystallinische Struktur hat, die beim Walzen verloren geht. Auch die grössere oder geringere Dichte des Eisens, was man bei dieser Kette anwendet, hat Einfluss auf die Bildung der Krystalle, doch verhält es sich damit umgekehrt wie beim Zink. Hier wirkt nämlich das dichtere geschmiedete oder gewalzte Eisen langsamer als Eisendrehspäne. Bei den ersten Eisen ist aber ebenfalls die krystallinische Beschaffenheit desselben, die sich bei den Drehspänen unverändert erhält, verloren gegangen. Uebrigens bietet das geschmiedete Eisen eine viel ebnere Fläche dar als Drehspäne. Die Lebhaftigkeit der Reaction zeigt sich ohne Weiteres in der Entwickelung vom Wasserstoff. Bei Anwendung von Ammoniak, Zink und Eisendrehspänen entwickelt sich sehr viel Gas, doch nimmt die Entwickelung ab, wenn man die Bedingungen derselben modificirt. 1 Th. Eisen, 3 Th. Zink u. 300 Cub.-Centim. Ammoniak lieferten nach Verlauf von 10 Tagen Krystalle; man hatte dabei nur nöthig, dann und wann das aufgelöste Zink durch neues zu ersetzen. Geht die Gasentwickelung schnell vor sich, so erhält man nur kleine Krystalle. Bei langsamerem Gange bilden sie sich vollkommen und in Ammoniak mit spiegelnden Flächen aus. In Kali und Natron werden sie nach und nach zersetzt und man findet in dem Bodensatze bei den letzteren Körpern nur wenig Krystalle.

Bei anderen Versuchen, indem das Eisen durch Blei und Kupfer ersetzt wurde, erhielt man gleichfalls nach Verlauf von 5 Monaten grosse Krystalle. Bei Anwendung von Kupfer wird das Ammoniak, womit die Metalle übergossen werden, niemals blau, so lange beide Metalle völlig untertauchen. Bringt man metallisches Kupfer in die Mutterlaugen vom Zinkoxydammoniak, so werden Flüssigkeiten, die stark ammoniakalisch sind, doch erst nach mehreren Stunden blau, und nach einigen Tagen setzen sich Krystalle von Zinkoxydhydrat ab. Dass diese Ausscheidung von Krystallen nicht blos von dem Verdunsten der Flüssigkeit herrührt, folgt daraus, dass man dieselbe sehr beschleunigt, wenn man einige Kupferstücke aus der Flüssigkeit hervorragen lässt. Die Sauerstoffabsorption ist jetzt viel rascher und oft schlägt sich das Zinkoxydhydrat in diesem Falle als krystallinisches Pulver nieder.

Es folgt hieraus, dass bei diesem Processe nicht blos Sauerstoff aufgenommen wird, dass vielmehr zugleich auch das Zink in seiner Verbindung mit Ammoniak vertreten und somit das Zinkoxyd als Hydrat abgeschieden wird. Schüttelt man dann aber nachher wieder die entstandene kupferoxydhaltige Lösung mit Zink, so scheidet sich das Kupfer als Metall aus und wird umgekehrt durch Zink vertreten.

Cadmiumoxydhydrat. Ebenso wie man durch Uebergiessen von Eisen und Zink mit Ammoniak Zinkoxydhydrat erhält, entsteht auch bei Anwendung von Cadmium statt des Zinkes Cadmiumoxydhydrat. Es ist viel weniger beständig als das Zinkoxydhydrat, und zersetzt sich zum Theil schon in der Flüssigkeit, in der es entsteht. Vielleicht hängt diese Zersetzung nur von der Lebhaftigkeit der Reaction ab, wenigstens wurde es bei sehr verlangsamter Einwirkung der Stoffe aufeinander, indem man ein Cadmiumeisenelement in ein mit Ammoniak gefülltes U-Rohr tauchte, homogen erhalten. Beim freiwilligen Abdampfen der Flüssigkeit schied sich nachher noch mehr von diesem Hydrate aus der Mutterlauge aus.

Kupfer verhält sich zu diesen Mutterlaugen ebenso wie zu denen vom Zinkoxydammoniak. Es scheidet daraus noch eine Quantität Cadmiumhydrat ab. Unter allen Umständen zeigte sich das Cadmiumhydrat immer nur in warzenförmigen Anhäufungen, die nur Spuren von Krystallisationen zeigten. Die Krystalle waren meistens schon etwas verändert. Eine Wasserbestimmung, die dessen ungeachtet damit vorgenommen wurde, ergab:

CdO	89,74	1	87,63
HO	10,26	1	12,37
	100,00		100,00.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. T. XII. 3. Sér. p.* 406—412.)

Ueber den Wassergehalt einiger weinsaurer Salze, v. Berlin.

Berlin hat den Wassergehalt in einigen Salzen der Weinsäure, bei welchen die von verschiedenen Chemikern angestellten Analysen abweichende Resultate gaben, von Neuem bestimmt. Die von demselben in dieser Beziehung untersuchten Salze sind:

Neutral weinsaures Kali. Das durch freiwilliges Verdunsten in grossen Krystallen erhaltene Salz verliert ebenso wenig, wie das durch unmittelbares Eindampfen der Lösungen nach der Vorschrift der Pharmakopöen erhaltene, bei 100° etwas an Gewicht. Erst bei 180° entweichen 3,80 Wasser. Dieses Wasser rührt, wie die Elementaranalyse zeigte, nicht von einer Veränderung der Weinsäure her. Das Salz ist übrigens $2\ KO\ \overline{T} + HO$, wie Dumas und Piria angegeben haben.

Weinsaures Kali-Natron. Dumas und Piria haben in diesem Salze 7 At. Wasser angenommen. Schaffgotsch, Mitscher-

LICH und FRESENIUS stimmen darin überein, dass dieser Wassergehalt um 1 At. zu erhöhen sei. Die Analyse des Verf. führt ebenfalls auf 8 At. Wasser, sie lieferte nämlich 17,06 Kohle, 4,27 Wasserstoff; die Rechnung nach der Formel mit 8 At. Wasser erfordert 17,03 Kohle und 4,25 Wasserstoff. DUMAS und PIRIA fanden 17,1 Kohle und 4,3 Wasserstoff, nahmen aber dennoch jene Formel an, die 17,6 Kohle und 4,0 Wasserstoff erfordert.

Weinsaures Antimonoxyd-Kali. Auch über den Wassergehalt des Brechweinsteins weichen die vorhandenen Angaben von einander ab. Da solche Abweichungen durch Modificationen in der Darstellungsweise leicht begründet sein konnten, so liess man das Salz 1) aus einer heiss gesättigten Lösung bei + 10° anschiessen, 2) aus der heiss gesättigten Lösung durch Abkühlen mit Schnee unter Umrühren in Form eines krystallinischen Pulvers sich ausscheiden, 3) verschaffte man sich ein Salz, indem man seine Lösung bei 50° abdampfte, und 4) indem man dieselbe bei + 10° freiwillig verdunsten liess. Die Analyse zeigte, dass alle diese Salze einen gleichen Wassergehalt, und zwar denselben hatten, den PIRIA und DUMAS angegeben haben, nämlich 1 At. Dieser Wassergehalt beträgt 2,63 p. c., wovon beim Erhitzen auf 100° ⅔ leicht in einem trocknen Luftstrome entweichen, das letzte Drittel ist schwierig auszutreiben. Bei den Versuchen verlor das Salz 2,46; 2,47; 2,53 p. c. Wenige Grade über 100 fängt die Säure schon an sich zu verändern, indem Bruchtheile eines zweiten Wasseratoms entweichen, was bei 160—180° vollständig ausgetrieben wird. Durch sehr lange fortgesetztes Trocknen bei 130° erreicht man dasselbe. Ein drittes Atom Wasser wird durch Erhitzen auf 200—220° ausgetrieben. Der berechnete Verlust beträgt jetzt in Procenten 7,89. Die Versuche ergaben 7,57 u. 7,71. Das Salz ist daher $KO, C_4HO_4 + Sb O_3, C_4HO_4$. Bei der Analyse der oben beschriebenen krystallisirten Salze wurden erhalten 14,16 Kohle und 1,50 Wasserstoff. Die Rechnung erfordert 14,09 Kohle u. 1,46 Wasserstoff.

Weinsaures Antimonoxyd-Ammoniumoxyd. Dieses Salz kann man mit verschiedenem Wassergehalt erhalten. Wenn man seine conc. Lösung freiwillig oder bei + 50—60° abdunsten lässt, so bilden sich schöne grosse Krystalle aus, die die Gestalt des Kalibrechweinsteins haben. Kühlt man die Laugen rasch ab, so erhält man ein Krystallmehl von einem anderen Salze, was sich indessen zuweilen auch beim freiwilligen Verdunsten dem vorigen beimischt. Es bildet dann grosse flache, vierseitige Prismen, die an der Luft leicht verwittern. Das dem Kalisalze ähnliche Salz enthält 1 At. Krystallwasser, es verwittert in trockner Luft und verliert dabei, sowie bei + 70—80° : 3,03; 3,13; 3,21 p. c. Wasser. Die Rechnung nach der Formel mit 1 At. Wasser erfordert 2,81 p. c. Erhitzt man auf 100°, so entweichen noch 2 At. Der ganze Verlust macht dann 8,43 p. c. und bestimmt für den Rückstand den Ausdruck: $NH_4O, C_4HO_4 + Sb O_3, C_4H_2O_4$. Den Angaben von DUMAS, PIRIA und von BUCHNER widersprechend kann dieses Salz auf 200° erhitzt werden, ohne

dass es Ammoniak verliert. Die Analyse dieses Salzes gab: 2,88 Wasserstoff u. 47,37 Antimonoxyd. Die Rechnung erfordert 2,81 Wasserstoff u. 47,80 Antimonoxyd. Das andere oben erwähnte Salz verlor bei 100° 15,06 in pulverförmigem und 15,42 in grosskrystallinischem Zustande und enthielt 50,42 Antimonoxyd. Dieser Wassergehalt entspricht 5 At., ausser denen bei 100° noch 1 At. durch Metamorphose der Säure entweicht. Hiernach berechnet beträgt der Verlust bei + 100° : 15,15, der Antimonoxydgehalt im getrockneten Salze 50,65. Es ist hierbei der Umstand bemerkenswerth, dass im vorigen Salze bei 100° zwei Wasseratome, in diesem nur eins metamorphosirt wurde. Ein Wassergehalt von 4 At. und Verlust von 2 At. bei 100° würde eine Gewichtsabnahme um 15,55 p. c. und ein Antimonoxydgehalt von 52,20 p. c. voraussetzen.

Weinsaure Antimonoxyd - Baryterde krystallisirt mit einem Wassergehalte von 2 At. auf 5 At. Salz. Diese 5 At. entweichen bei 100° zugleich mit noch 2 durch Metamorphose der Säure frei gewordenen At. Bei 250° verliert es nochmals 2 At., und in diesem Salze ist dann die ganze Menge der Weinsäure metamorphosirt. Der Verlust bei 100° betrug 8,05 p. c. bei 250° : 10,46 p. c. Die Rechnung erfordert 8,10 u. 10,46. Die Analyse lieferte ferner 12,68 u. 12,74 Kohle und 1,75 u. 1,74 Wasserstoff. Die berechneten Zahlen sind 12,51 Kohle u. 1,69 Wasserstoff.

Weinsaures Antimonoxyd - Silberoxyd. Dieses Salz ist nach Dumas und Piria wasserfrei, und soll bei 100° erhitzt, wie auch Wallquist angiebt, 4,28 Wasser verlieren. Das erstere Verhalten fand der Verf. bestätigt, letzteres geschah nur bei gleichzeitiger Zersetzung des Salzes. Die Verbrennung gab 12,11 p. c. Kohle u. 1,10 p. c. Wasserstoff. Die Rechnung giebt 11,98 p. c. Kohle u. 0,99 p. c. Wasserstoff. (*Arch. d. Pharm. Bd. LII. S.* 257—264.)

Ueber die Einwirkung des Chlors auf benzoesaures Kali, v. St. Evre.

Wenn man in eine stark alkalisch gemachte Lösung von benzoësaurem Kali anhaltend einen Strom von Chlor einleitet, so entwickelt sich nach Verlauf einiger Zeit Kohlensäure, während sich Chlorkalium bildet. Indem hierbei ein Theil des Kohlenstoffs in der Benzoësäure verbrennt, muss als Rest eine Substanz von einfacherem Molecül zurückbleiben. Bei dieser Reaction schlägt sich ein Kalisalz nieder, aus dem man durch Zersetzung mit Schwefelsäure eine Säure gewinnen kann. Diese Säure ist krystallisirbar und stellt, nachdem sie drei- bis viermal durch Umkrystallisiren gereinigt ist, eine bei 80—83° schmelzbare, flüchtige Substanz dar. Die Analyse der Säure führt zu der Formel: $C_{12}\ H_5\ Cl\ O_4$. Wenn man von diesem chlorhaltigen Producte auf eine Verbindung $C_{12}\ H_6\ O_4$ zurückgeht, die man ihr zu Grunde legen und als Ausdruck ihrer primitiven Substanz betrachten kann, so erhält man eine Formel, die sich

von der des Phenylhydrates nur durch 2 At. Sauerstoff, die sie mehr enthält, unterscheidet. In einem solchen Verhältnisse stehen aber die Säuren zu ihren Aldehyden, und man kann die neue Säure daher einstweilen mit dem Namen Monochlorphensäure belegen. Wenn man die Phenylsäure C_{12} H_6 O_4 hätte, so müsste dieselbe bei der Destillation mit kaustischen Alkalien das Phenylen C_{10} H_6 liefern. Letzteres müsste bei Behandlung mit Salpetersäure eine Verbindung = C_{10} H_5 NO_4 liefern, aus welcher man endlich, indem man sie in weingeistigem Ammoniak löst und mit Schwefelwasserstoff behandelt, Nicotin = C_{10} H_7 N erhalten müsste.

Dieser Vorgang findet nun der Quantität nach bei Behandlung des obigen Körpers statt, nur mit dem qualitativen Unterschiede, dass jenes Atom Chlor, was bei Vergleichung der Formeln C_{12} H_5 $Cl\,O_4$ u. C_{12} H_6 O_4 als Substitut für 1 Aeq. Wasserstoff erscheint, auch in allen den davon abgeleiteten Körpern bleibt. So wurden erhalten 1) das Monochlorphenylen C_{10} (H_5 Cl), 2) das Untersalpetersäurechlorphenylen C_{10} (H_4 Cl N O_4) und endlich 3) das Chlornicotin C_{10} H_6 Cl N.

Die Cuminsäure und Margarinsäure gaben ähnliche Resultate. Aus Korksäure erhält man bei derselben Behandlungsweise, der hier die Benzoësäure unterworfen wurde, zwei neue Körper, der eine ist flüssig, der andere fest. Weitere Versuche mit anderen Säuren sollen in Zukunft mitgetheilt werden. (*Compt. rend. T. XXV. p.* 912—913.)

Kleinere Mittheilungen.

Ueber einen im Handel vorkommenden Kupfervitriol, von Volland. Mit dem Namen Halbkupfervitriol, *Cupr. sulph. medium*, bezeichnen die Braunschweiger Materialisten das Doppelsalz von Eisenvitriol mit Kupfervitriol (einen sogenannten Salzburger Vitriol), den die Landleute häufig in Auflösung anwenden, um die Aussaat vom Weizen damit zu tränken. Eine Analyse dieses Vitriels ergab, dass diese Art von schwefels. Eisenoxydul-Kupferoxyd aus 2 At. schwefels. Eisenoxydul, 1 At. schwefels. Kupferoxyd und 20 At. Wasser besteht. Die Analyse ist:

CuO, SO_3	19,44	1	19,40
FeO, SO_3	36,68	2	36,70
HO	43,88	20	43,90
	100,00		100,00.

(*Arch. d. Pharm. Bd. LII. S.* 284—286.)

Ueber einen Farbstoff im rohen Weinstein. Vor einiger Zeit erhielt ein Farbenwaarenhändler zu Leipzig eine bedeutende Quantität eines rohen Weinsteins aus Italien, den man im Aeusseren nicht von dem gewöhnlichen Weinsteine unterscheiden konnte. Ein Färber machte indessen die Erfahrung, dass man mit diesem Weinsteine allein sehr gut gelb färben könne, und dass er sich eben des gelben Farbstoffs wegen nicht zu jeder Art des Färbens eigne. Aus einer Probe

von solchem Weinstein zog Aether und Weingeist nur eine Spur von einem färbenden Stoffe aus. In Aetzkali und Aetzammoniak löste sich der Weinstein mit einer dunkel gelbbraunen Farbe, ähnlich der, wie sie der Saflorauszug mit Kali annimmt, auf. Durch Maceriren mit kohlensaurem Natron konnte das weinsaure Kali ausgezogen werden, ohne dass der gelbe Farbstoff sich mit auflöste. Aus dem von der Behandlung mit kohlensaurem Natron zurückbleibenden Absatze von Verunreinigungen zog Ammoniak, und namentlich Kalilauge, den gelben Farbstoff aus. Bei Zusatz von Alaun zur Lösung desselben in Kali fiel eine rein und schön gelb gefärbte Thonerde nieder. Der Farbstoff änderte sich indessen in der Kalilösung vom ersten Beginn seiner Auflösung an. Ueber den Ursprung dieses Farbstoffs ist es wohl am wahrscheinlichsten, dass man zur Färbung des Weines ein gelbes Farbematerial anwandte, was sich am Boden absetzte und vom ausgeschiedenen Weinstein eingeschlossen wurde. K.

Ueber die Destillation der Schwefelsäure, von Lembert. Das Stossen, was beim Sieden der Schwefelsäure eintritt und die Destillation so sehr erschwert, verhütet man, nach des Verf. Angabe, sehr leicht dadurch, dass man Stücke von körnigem Quarzit, so gross als die Weite des Retortenhalses es erlaubt, und in nicht zu geringer Zahl in die Retorte wirft. Anderes zu demselben Zwecke vorgeschlagenes Material genügte dem Verf. nicht. Die Gestalt der Stücke ist dabei nicht gleichgültig. Am besten wirken die Flittern, die beim Anschlagen der Kanten eines frischen Bruchstücks abspringen. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 3. Sér. T. XII. p.* 166—170.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Pharmaceutisches

Central  Blatt.

2. Februar 1848. № 5.

Redaction: *Dr.* W. Knop.

Ueber die eigenthümlichen Bestandtheile der Anacardiumfrüchte, von Staedeler.

Die Frucht von *Anacardium occidentale,* einem in Südamerika und in Westindien einheimischen Baume aus der Familie der Cassuvieen, ist unter dem Namen, westindische Elephantenlaus, Mahagonynuss, *noix d'acajou* bekannt und vielleicht früher officinell gewesen. Sie hat eine nierenförmige Gestalt und eine bräunlichgelbe, etwas scheckige Farbe, und unterscheidet sich dadurch von den noch häufig unter dem Namen ostindische Elephantenlaus, oder *Anacardium orientale* in den Officinen vorkommenden Früchten, die eine herzförmige Gestalt haben.

Der Kern der Frucht enthält ein mildes fettes Oel, das Pericarpium aber schliesst in der Markschicht, welche die eine Linie weit von einander entfernten Lamellen desselben mit einander verbindet, eine ölflüssige, balsamartige Substanz von brennendem Geschmacke ein, die, auf die Haut gebracht, blasenziehend wirkt. Substanzen der Art sind in der Familie der Cassuvieen, z. B. in der Gattung Rhus, weiter verbreitet, und die Heilkunde kann bei genauerer Kenntniss dieser Stoffe gewiss Nutzen davon ziehen. Bis jetzt ist von allen diesen Pflanzen keine näher untersucht. Die vorliegende Untersuchung behandelt den oben bezeichneten balsamartigen Körper des Pericarpiums. Seine Hauptbestandtheile sind eine neue Säure, die Anacardsäure und das Cardol, die Substanz, welcher jene Schärfe eigen ist.

Anacardsäure und Cardol. Zieht man die von den Kernen befreiten Nüsse mit Aether aus, so nimmt derselbe Anacardsäure, Cardol und geringe Mengen von Gerbsäure, extractähnlichen Materien und von Ammoniaksalzen auf. Man wäscht den nach Abdestilliren des Aethers bleibenden Rückstand mit Wasser, wodurch die Gerbsäure entfernt wird. Das Hinterbleibende bildet eine dem peruvianischen Balsam ähnliche rothbraune Flüssigkeit, ist fast geruchlos und macht etwa ein Drittel vom Gewichte der angewandten Schalen aus. Diese Masse löst sich leicht in Weingeist und in Aether und röthet stark Lackmus. Flüchtige Producte, die bei der Destillation mit Wasser übergehen, enthält sie nicht. Verdünnte Säuren ziehen etwas Ammoniak daraus aus.

Darstellung der Anacardsäure. Aus geringen Mengen auf Uhrgläsern ausgebreiteter alkoholischer oder ätherischer Lösungen des vorigen Gemisches schieden sich in dem flüssigbleibenden Cardol feine Krystallnadeln von Anacardsäure aus, die indessen bei grösseren Quantitäten nicht erhalten werden konnten. Digerirt man die Lösung des Rückstandes in Weingeist mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat, so bleibt das Cardol in der Lösung, während die Säure nebst einem braunen Zersetzungsproducte des Cardols von ebenfalls sauren Eigenschaften vom Bleioxydhydrat aufgenommen wird. Man trennt die Flüssigkeit vom Bleiniederschlage und wäscht denselben mit starkem Weingeiste. Hierauf zerlegt man die Bleiverbindung mit Schwefelammonium, giesst die Lösung der entstandenen Ammoniakverbindungen vom Schwefelblei ab, wäscht letzteres aus und zersetzt die vereinigten Lösungen durch Schwefelsäure. Es scheidet sich dann eine weiche Masse aus, die bald nachher erstarrt. Man wäscht sie mit Wasser und löst in Weingeist, um eingemengten Schwefel und Schwefelblei abzuscheiden. Man setzt zu der mässig concentrirten gefärbten Lösung so viel Wasser, dass dadurch eine schwache bleibende Trübung eintritt, erhitzt bis zum Sieden und setzt tropfenweise Bleiessig dazu. Es verbindet sich jetzt der färbende Körper vorzugsweise mit dem Bleioxyde und fällt mit einer nicht unbedeutenden Menge Anacardsäure zugleich in öligen Tropfen nieder. Nach Verlauf von 12 Stunden ist die Flüssigkeit klar und farblos, sie enthält ziemlich reine Anacardsäure. Der daraus abgesetzte Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, und dieser Auszug ebenso wie die ursprüngliche Weingeistlösung behandelt, wobei man wiederum eine farblose Lösung von Anacardsäure und eine in öligen Tropfen abgeschiedene Materie erhält. Nach dem Ausziehen mit Weingeist hinterbleibt eine schwarze, in Aether lösliche Bleiverbindung. Die aus dem letzteren Weingeistauszuge erhaltene farblose Lösung von Anacardsäure vermischt man mit der ersteren. Diese Flüssigkeit wird nun mit kohlensaurem Baryt gekocht und nachher 12 Stunden lang ruhig hingestellt. Es bildet sich dann eine braune Decke auf dem überschüssig zugesetzten kohlensauren Baryt und die darüberstehende Lösung von Anacardsäure erscheint nun vollkommen farblos. Man versetzt sie nun zuerst mit starkem Weingeiste und dann

mit einer Auflösung von Bleizucker in Weingeist, wodurch ein pulveriger Niederschlag von anacardsaurem Bleioxyd entsteht. Man vertheilt denselben in Weingeist und zersetzt ihn durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff. Die Anacardsäure scheidet sich dann, nach der Trennung ihrer Lösung vom Bleiniederschlage und Abdunsten des Weingeistes, als ein Oel aus, was bald nachher krystallinisch erstarrt. Nach der Abscheidung mittels Schwefelwasserstoff krystallisirt die Säure schwieriger, als nach der Behandlung mit Schwefelsäure.

Eigenschaften der Anacardsäure. Die Anacardsäure bildet eine weisse, krystallinische Masse, die bei 26° schmilzt und dann erst nach längerer Zeit wieder in den krystallinischen Zustand übergeht. Sie ist geruchlos, schmeckt gewürzhaft, später etwas brennend, hat aber nicht die blasenziehenden Eigenschaften des Balsams der Fruchtschalen. Bei 100° entwickelt sie einen eigenthümlichen Geruch, erträgt aber eine Temperatur von 150°, ohne condensirbare Dämpfe zu geben. Ueber 200° wird sie zersetzt, es geht dabei ein farbloses Oel als Destillat über, was indessen nicht weiter untersucht wurde. Sie brennt mit heller russender Flamme und macht auf Papier Fettflecke. An der Luft zerfliesst sie und entwickelt einen ranzigen Geruch. Die Anacardsäure bildet mit Basen theils krystallinische, theils amorphe Verbindungen; die neutralen Salze enthalten 2 At. Basis, wovon das eine At. häufig basisches Wasser ist. Nur wenige von ihren Verbindungen ertragen eine Temperatur von 100° ohne Zersetzung.

Analyse der Anacardsäure. Die krystallisirte Säure von verschiedenen Bereitungen lieferte stets dieselben analytischen Resultate. Die unter I. u. II. aufgeführten Zahlen sind durch Verbrennung der geschmolzenen und über Chlorcalcium getrockneten Säure, die unter III. durch Verbrennung der bei 60° getrockneten Säure erhalten:

	I.	II.	III.		
C	75,06	75,02	75,07	44	75,04
H	9,17	9,19	9,19	32	9,07
O	15,77	15,79	15,74	7	15,89
	100,00	100,00	100,00		100,00.

In Verbindung mit den bei Verbrennung des Blei- und Barytsalzes erhaltenen Zahlen, welche zeigen, dass 2 Atome Wasser durch Basen vertreten werden können, führten obige Resultate für die wasserfreie Anacardsäure zu der Formel $C_{44} H_{30} O_5$. Sie enthält in 100 Th. 79,08 Kohle, 8,96 Wasserstoff, 11,96 Sauerstoff und ihr Atomgewicht ist = 4179,68. Die Formel der krystallisirten Säure ist $C_{44} H_{30} O_5 + 2$ HO und ihr Atomgewicht = 4404,64.

Anacardsaures Kali erhält man durch so lange fortgesetztes Eintragen von Anacardsäure in eine nicht zu starke Kalilauge, als sie von letzterer noch ohne Trübung gelöst wird. Durch Zusatz von vielem Wasser scheidet sich kein saures Salz ab. Leitet man

aber Kohlensäure durch die Lösung, so fällt das saure Salz in weissen Flocken nieder. Zur Trennung des gefällten Salzes vom kohlensauren Kali trocknete man die Flüssigkeit mit dem Niederschlage über Schwefelsäure ein und zog das anacardsaure Kali aus dem Rückstande durch Aether aus. Nach dem Abdunsten des Aethers blieb es als eine in Weingeist und reinem Wasser leicht lösliche, amorphe Masse zurück. Es ist in Wasser, wenn dieses eine geringe Menge fremder Salze enthält, unlöslich. In dem Salze wurden 12,06 Kali gefunden.

Anacardsaures Ammoniumoxyd erhält man beim Auflösen von Anacardsäure in Ammoniak als ein dickflüssiges Liquidum. Das Salz verliert beim Austrocknen im leeren Raume Ammoniak und bildet eine seifenartige, nicht krystallinische Masse, welche mit Wasser eine schleimige und trübe Flüssigkeit giebt, die durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak wieder klar gemacht werden kann. Ein geringer Zusatz von Salmiak zur Lösung der Ammoniakseife macht sie unlöslich, sie scheidet sich als ein Coagulum ab.

Anacardsaurer Kalk. $2\ CaO + C_{44}\ H_{30}\ O_5 + 2\ HO$. Löst man Chlorcalcium in Weingeist und setzt man eine Weingeistlösung von Anacardsäure dazu, so kann man aus dem klaren Gemische, durch nachherigen Zusatz von Ammoniak, einen gallertartigen oder unter Umständen auch körnigen Niederschlag erhalten. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure hinterliess das Salz 33,41 p. c. schwefelsauren Kalk. Die oben angegebene Formel erfordert einen solchen Rückstand von 33,38 p. c. Bei 100° getrocknet war das Gewicht des Rückstandes grösser, es betrug 33,95 p. c. des Salzes, doch hatte das Salz einen eigenthümlichen fettähnlichen Geruch angenommen, und es ist daher nicht völlig gewiss, ob der Wasserverlust dem ferneren Verluste von noch 1 At. Wasser entspricht. Die für ein Salz mit 1 At. Wasser berechnete Menge des schwefels. Kalks würde 34,13 p. c. betragen.

Anacardsaurer Baryt, $2\ BaO + C_{44}\ H_{30}\ O_5$, fällt beim Zusammenbringen von Chlorbarium mit anacardsaurem Ammoniak nieder und bräunt sich während des Trocknens. Beim Verbrennen mit Schwefelsäure hinterblieben 47,67 p. c. schwefels. Baryt. Die vorstehende Formel erfordert 47,82 p. c.

Anacardsaures Eisenoxyd. Beim Vermischen von weingeistiger Eisenchloridlösung mit der Lösung von Anacardsäure in Weingeist fällt, wenn man beide Materien in einem solchen Verhältnisse mit einander gemischt hat, dass sich eine Verbindung $2\ Fe_2\ O_3 + 3\ C_{44}\ H_{30}\ O_5$ bilden kann, durch tropfenweisen Zusatz von Ammoniak nicht alle Anacardsäure in Verbindung mit Eisen nieder. Der braune Niederschlag, der hierbei entsteht, löst sich in Aether und wird nach dem Austrocknen hart und spröde. Bei 60° getrocknet hinterliess er 18,0 p. c. Eisen, was der Formel $Fe_2\ O_3, HO + C_{44}\ H_{30}\ O_5 + 2\ HO$ entspricht, welche 18,14 p. c. erfordert. Setzt man die zur Sättigung der Säure gerade ausreichende Menge von Ammoniak auf einmal zu dem Gemische von Eisenchlorid und Anacardsäure,

so entsteht ein Salz, in dem 2 At. Eisenoxyd 2 At. Wasser zu ersetzen scheinen. Setzt man noch mehr Ammoniak dazu, so zieht dieses wiederum Säure aus dem Niederschlage aus, dessen Eisenoxydgehalt daher zunimmt.

Anacardsaures Eisenoxydul. Durch eine Lösung von anacardsaurem Ammoniak in Wasser entsteht in einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul ein weisser Niederschlag, der an der *Luft* bald dunkler wird.

Anacardsaures Kobalt- und Nickeloxyd. Durch doppelte Zersetzung der Chlormetalle mit anacardsaurem Ammoniak erhielt man violettes Kobaltsalz und weisses Nickelsalz als flockige Niederschläge.

Anacardsaures Bleioxyd, $2\,PbO + C_{44}\,H_{30}\,O_5$, entsteht als schwerer, körniger, unvollkommen krystallinischer Niederschlag, wenn eine siedende Lösung der Anacardsäure mit einer Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd in Weingeist gefällt wird. Die Analyse des Salzes ergab:

C	47,23	47,68	44	47,43
H	5,43	5,51	30	5,37
O	6,92	6,78	5	7,18
PbO	40,42	40,03	2	40,02
	100,00	100,00		100,00.

Das anacardsaure Bleioxyd verbindet sich unter Umständen mit essigsaurem Bleioxyd; der Verf. beschreibt die Darstellung eines Salzes von der Formel $PbO, \bar{A}c + PbO, C_{44}\,H_{30}\,O_5, HO$.

Anacardsaures Silberoxyd fällt beim Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu einer concentrirten Lösung von Anacardsäure als schweres, weisses, unkrystallinisches Pulver nieder, was in Weingeist löslich ist. Verdünnte Säuren zersetzen dieses Salz leicht, weshalb aus verdünnten Lösungen in Alkohol der Niederschlag durch salpetersaures Silber nicht erscheint, der dann aber beim Neutralisiren der frei werdenden Salpetersäure durch Ammoniak in reichlicher Menge flockig erhalten werden kann. Diese Niederschläge bräunen sich am Lichte sehr langsam, der letztere nur dann schneller, wenn man zu seiner Fällung viel Ammoniak anwandte. Bei 130° wird es, indem es zu einer stahlblauen Masse zusammenschmilzt, zersetzt. Bei 80° getrocknet gab es bei der Analyse:

C	25,37	44	25,25
H	57,56	30	57,56
O	6,82	5	6,74
AgO	10,25	1	10,45
	100,00		100,00.

Der Aether der Anacardsäure wurde bei Behandlung der Lösung von Anacardsäure in starkem Weingeiste mit trocknem Salzsäuregas nicht erhalten.

Zersetzungsproducte. In concentrirter Schwefelsäure

löst sich die Anacardsäure mit schwach blutrother Farbe, Wasser fällt sie aus dieser Lösung in einem schon veränderten Zustande. Lässt man diese Säure sich allmälig mit der Feuchtigkeit der Luft sättigen, so wird sie während der dazu erforderlichen Zeit in eine Harzmasse verwandelt, die sich leicht in Ammoniak löst und aus dieser Lösung durch Säuren in käsigen Flocken gefällt wird. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. verwandelt die Anacardsäure in eine schwammige, sehr zähe Masse, die man in atlasglänzende Fäden ausziehen kann. Beim Erhitzen erscheinen unter Zersetzung der Salpetersäure ein gelber Schaum und ölige, in der Flüssigkeit untersinkende Tropfen. Schlüsslich wird Alles gelöst und nach dem Eindampfen erstarrt der Rückstand zu Krystallen, die bei stärkerem Erhitzen, bis zum Verkohlen des Restes, ein öliges Destillat liefern, was beim Erkalten krystallinisch erstarrt und vielleicht Korksäure ist. Die während des Kochens mit Salpetersäure entweichenden Dämpfe verdichten sich zu einer Flüssigkeit, aus welcher man eine geringe Menge öliger Tropfen abschied, die den Geruch der Buttersäure hatten.

Die Anacardsäure liefert also den Zersetzungsproducten der fetten Säuren ähnliche Producte, auch gehört sie, ihren Verbindungen zu Folge, in die Reihe jener Säuren. In Hinsicht ihrer Elementarzusammensetzung aber gehört sie mehr zu den Harzen, wofür auch ihr Auftreten als freie Säure spricht; sie ist in den Anacardbalsam nicht an Lipyloxyd, auch nicht an das Cardol gebunden. Sie hat übrigens wiederum Aehnlichkeit in der Zusammensetzung mit der der Oelsäure im Leinöl und weicht von den Harzen noch ferner darin ab, dass sie an der Luft ranzig wird.

Darstellung des Cardols. In der weingeistigen Flüssigkeit, aus der die Anacardsäure abgeschieden wurde, bleibt das Cardol mit einigen an Ammoniak gebundenen Oxydationsproducten aufgelöst zurück. Man kocht sie noch wiederholt mit Bleioxydhydrat, wodurch sich eine violette Bleiverbindung abscheidet. Nach dem Abdestilliren des Weingeistes bleibt ein nur noch wenig verunreinigtes Cardol von dunkelweinrother Farbe zurück. Die einigermaassen concentrirte Lösung wird mit Wasser so weit verdünnt, dass sie anfängt sich zu trüben, und zum Sieden erhitzt, worauf man sie zuerst mit Bleizuckerlösung und dann tropfenweise mit Bleiessig versetzt, bis sie ihre Farbe verloren hat. Es bildet sich hierbei ein brauner Niederschlag der alles Färbende enthält. Bleiessig ohne Bleizuckerlösung allein angewandt, fällt zugleich eine violette Cardolverbindung, so dass man dadurch einen bedeutenden Verlust erleiden würde. Aus der entfärbten Lösung entfernt man das Blei durch Schwefelsäure, den Weingeist durch Destillation und fällt das Cardol durch Vermischen des Rückstandes mit Wasser.

Eigenschaften des Cardols. Das Cardol bildet ein gelbröthliches Oel, was im vollkommen reinen Zustande wahrscheinlich ganz farblos ist. Es wird bei Gegenwart von basischen Bleiverbin-

dungen so leicht oxydirt, dass sich die bei seiner Darstellung völlig entfärbte Lösung schon während des Filtrirens und der Berührung mit dem Bleiabsatze wieder schwach fleischroth färbt und nach einiger Zeit einen violetten Niederschlag absetzt. Ist es von fremden Beimengungen rein, so hält es sich längere Zeit an der Luft unverändert und nimmt erst spät eine dunklere Farbe an. In Alkohol u. Aether ist es leicht löslich und in Wasser unlöslich. Es hat keine Reaction auf Lackmus, geht aber mit Basen Verbindungen ein, die sehr unbeständig sind. Es ist in der Kälte geruchlos und entwickelt beim Erwärmen einen schwachen angenehmen Geruch. Es ist nicht flüchtig, sondern wird bei stärkerem Erhitzen zersetzt. Es brennt mit stark russender Flamme. Sein spec. Gew. ist 0,978 bei 23°.

Das Cardol erregt, wenn man es auf die Haut bringt, nach kurzer Zeit ein heftiges Brennen. Bei Versuchen dieser Art brachte der Verf. etwas Cardol auf eine Stelle am unteren Theile der Brust, und legte dann etwas Fliesspapier darauf. Nach 3 bis 7 Minuten stellte sich ein lebhaftes Brennen ein und es hinterblieb, wenn das Cardol jetzt entfernt wurde, ein weisser Fleck, auf welchem sich nach Verlauf von 6 bis 8 Stunden eine Blase bildete, die mit einer weisslichen Flüssigkeit angefüllt war. Die Heilung ging langsam und ohne alle unangenehme Nebenwirkung vor sich. Vergleichungsweise stellte der Verf. einen Versuch mit Cantharidin an, was, mit einem Tropfen Oel angerieben, auf dieselbe Weise angewandt wurde. Nach 4½ Minuten stellte sich das Brennen ein. Nach 10 Minuten wurde die Haut gereinigt und nach 8 bis 9 Stunden zeigte sich die erste blasenartige Anschwellung. Nach 10 Stunden war eine grössere Blase als durch Cardol ausgebildet, sie war aber mit einer wässrigen Flüssigkeit gefüllt und heilte schnell, während die vom Cardol eine mehr eiterartige einschloss und langsam heilte.

Für medicinische Zwecke ist diese Reinheit des Cardols nicht nöthig. Man hat nur nöthig, die von den Kernen befreiten Anacardfrüchte mit Weingeist auszuziehen, den Auszug mit frisch gefälltem Bleioxydhydrate so lange zu digeriren, bis er Lackmus nicht mehr röthet, darauf den Weingeist abzudestilliren und den Rückstand in einem schmalen Cylinder mit warmem Wasser zu mischen, wodurch sich das Cardol abscheidet. Man kann es dann leicht mit Hülfe einer Pipette in ein anderes Gefäss übertragen.

Analyse und Formel des Cardols. Das auf dem oben angegebenen Wege rein erhaltene Cardol wurde bei 100° getrocknet und verbrannt. Die Resulte sind:

	I.	II.		
C	80,00	80.08	42	80,04
H	9,86	9,80	31	9,81
O	10,14	10,12	4	10,15
	100,00	100,00		100,00.

Diese Zusammensetzung ist dieselbe, welche Schrötter bei ei-

nem amorphen harzigen Körper aus den Braunkohlen von Oberhart gefunden hat, der aber ganz andere Eigenschaften besitzt.

Cardolbleioxyd mit essigsaurem Bleioxyd. $PbO, \overline{A} + 2\ PbO,\ C_{42}\ H_{31}\ O_4$. Neutral essigsaures Blei giebt in der Lösung des Cardols keinen Niederschlag. Löst man Cardol in schwachem Weingeiste und setzt man halbbasisches essigsaures Bleioxyd dazu, nachdem man die Luft aus der Cardollösung durch Kochen ausgetrieben hat, so erhält man einen weissen Niederschlag, der im feuchten Zustande sich an der Luft fleischroth, später rothbraun färbt. Er muss daher, um unverändert zu bleiben, im luftleeren Raume gewaschen und getrocknet werden. Ein auf solche Weise behandelter und bei 60° getrockneter Niederschlag gab bei der Analyse folgende Resultate:

C	34,25	46	34,02
H	4,20	34	4,18
O	6,74	7	6,88
PbO	54,81	3	54,92
	100,00		100,00.

Wäscht man diese Verbindung statt mit verdünntem Weingeiste mit Wasser, so nimmt dieses fortwährend Bleioxyd daraus auf. Es scheint demnach, dass das essigsaure Blei als basisches Salz darin enthalten ist. Das Cardol selbst tritt ohne Wasserverlust in diese Zusammensetzung ein.

Zersetzungsproducte des Cardols. Concentrirte Schwefelsäure bildet mit dem Cardol keine gepaarte Säure, es löst sich darin mit intensiv rother Farbe, und die Feuchtigkeit der Luft scheidet braune Zersetzungsproducte aus dieser Lösung aus. Setzt man zu der Auflösung das zur Abscheidung nöthige Wasser auf einmal hinzu, so erhält man eine wenig gefärbte harzartige Masse, die in reinem Wasser vollkommen löslich ist. Beim Kochen mit kohlensaurem Baryt fällt diese Substanz fast vollkommen aus ihrer Lösung heraus. Salpetersäure wirkt je nach ihrer Concentration verschieden auf das Cardol. Eine mässig verdünnte Säure wandelt es in einen lebhaft cochenilrothen Körper um, der in wässrigem Kali und Ammoniak unlöslich ist, bei Zusatz von Alkohol aber sich löst und mit essigsaurem Bleioxyd violette Niederschläge giebt. Tropft man Cardol auf Salpetersäure von 1,3 spec. Gew., so entwickelt sich, wenn man eine Erwärmung verhütet, ununterbrochen ein Gas, während sich eine ziegelrothe Masse bildet, die sich zuletzt in ein zinnoberrothes Pulver verwandelt, was in Weingeist fast unlöslich ist. Beim Erwärmen mit Salpetersäure bildet sich ein gelbes salpetersäurehaltiges Harz, was sich schlüsslich löst und durch Wasser aus dieser Lösung wieder gefällt werden kann. Die während des Kochens entweichenden Dämpfe enthalten flüchtige fette Säuren. Kochte man zur Trockne ein, so schien am Ende Korksäure zu sublimiren, die aber vielleicht von einem Rückhalte von Anacardsäure herrührte.

Kalilauge verwandelt das Cardol in eine gelbe zähe Masse, die sich nach und nach darin auflöst. Diese Lösung wird später an der Luft blutroth und giebt mit den meisten Metalloxyd- und Erdsalzen rothe oder violette Niederschläge. Nach dem Sättigen des Kali's mit Kohlensäure zog Alkohol eine schön rothe Kaliverbindung aus der durch Eindampfen concentrirten Lösung aus. Diese Lösung wurde nun mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, wodurch sich noch etwas kohlensaures Bleioxyd abschied. In der filtrirten Lösung gab Ammoniak nun einen violetten Niederschlag, der in reinem Weingeiste löslich war. Eine Analyse dieses Körpers, die indessen mit zu wenig Substanz angestellt war, als dass sie entscheidend sein könnte, ergab 62,8 Bleioxyd, 27,5 Kohlenstoff, 3,2 Wasserstoff u. 6,5 Sauerstoff. Wurde am Luftzutritt eine Lösung von Cardol in Kali auf 60—80° längere Zeit erwärmt, so ging die Farbe in eine braune über. Kohlensäure schied daraus eine braune harzähnliche Kaliverbindung ab, die nach dem Waschen mit Wasser in Aether gelöst wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers zog Weingeist einen grossen Theil aus diesem Niederschlage aus, der demselben eine in durchfallendem Lichte dunkelrothbraune, in auffallendem Lichte grüne Farbe ertheilte. Ein anderer Theil der Kaliverbindung blieb als eine schwarzbraune Masse zurück. Essigsaures Bleioxyd fällte aus der Weingeistlösung einen rothbraunen, nach dem Trocknen zimmtfarbigen Niederschlag, der in Aether löslich, in Weingeist unlöslich war. Er wurde aus der Aetherlösung durch Weingeist gefällt, bei 80° getrocknet und verbrannt. Die erhaltenen Resultate sind:

C	50,96	84	49 91
H	6,05	60	5,92
O	11,47	14	11,08
PbO	32,08	3	33,09
	100,00		100,00.

Diese Zahlen stimmen fast mit der Formel $3 PO + 2 C_{42} H_{30} O_7$. In einem mit Alkohol von Zeit zu Zeit befeuchteten Gemische von Cardol mit Bleioxydhydrat nimmt letzterer, wie es scheint, durch Bildung derselben Körper, die vorbin erwähnt wurden, eine violette Farbe an. Siedender Alkohol nimmt daraus eine rothe Bleiverbindung auf, während der grösste Theil mit brauner Farbe zurückbleibt. Diese letzterwähnten Zersetzungsproducte sind deshalb von Interesse, weil sie die rothe Farbe des Gemisches von Anacardsäure und Cardol, was Aether oder Weingeist aus den Früchten auszieht, zu bedingen scheinen. Alte Früchte geben einen dunkler gefärbten Auszug als gesunder und besser erhaltene. Die Base, die jene Zersetzungsproducte in den Früchten veranlasst, ist durch Fäulniss der stickstoffhaltigen Substanzen entstandenes Ammoniak. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII. S.* 137—164.)

Ueber das Harmalaroth, von Fritzsche.

Das von Prof. Goebel an Apotheker Elsingk in Taganrog verkaufte Geheimniss, aus den Harmalasamen einen rothen Farbstoff zu gewinnen, wird von der russischen Regierung von den Erben des Letzteren binnen Kurzem angekauft werden. Da die Veröffentlichung des Verfahrens demnach bald zu erwarten ist, so macht der Verf. seine bereits 1843 in einem versiegelten Paquete der Akademie zu Petersburg übergebenen Beobachtungen über den Farbstoff der Harmalasamen in Folgendem bekannt.

Befeuchtet man zerstossene Harmalasamen mit Weingeist, so nehmen sie nach Verlauf einer Woche eine rothe Farbe an, die bei fernerem Zusatze von neuen Mengen Weingeist reiner und lebhafter wird. Eine Probe, die mit zwei Theilen Samenpulver und einem Theile Weingeist von 80 p. c. durch ein vierzehntägiges Stehen bereitet war, liess sich von einem nach dem Göbel'schen Verfahren dargestellten Producte nicht unterscheiden, ebenso wenig unterschieden sich vergleichungsweise mit beiden Proben gefärbte Zeuge. Die Anleitung zu diesem Verfahren gab eine alte Vorschrift, nach welcher man die Samen mit Salmiak und Salpeter mengen, mit Kornbranntwein übergiessen und damit 6 Monate lang stehen lassen soll. Das Wesentliche hierbei ist, nach des Verf. Meinung, die Anwendung des Kornbranntweins, da jene Salze nur dazu dienen können, die in den Samen fertig gebildeten Alkaloide und später den aus letzteren entstehenden rothen Farbstoff in salpetersaure Verbindungen zu verwandeln, die schwerlöslich und in salzhaltiger Lauge unlöslich sind und daher bei der Fabrication des Harmalarothes in den Samen zurückgehalten werden. Das Verfahren von Goebel ist aber, so viel man erwarten muss, ein anderes, da man nach dessen Angaben geringe Mengen des Farbstoffs in einer Viertelstunde und grössere Mengen in ein bis zwei Tagen darstellen kann. Der Weingeist muss bei der Bildung des Farbstoffs eine wesentliche Rolle spielen, da der Geruch desselben in dem Maasse verschwindet, als der rothe Farbstoff entsteht. Eine Absorption von Sauerstoff findet dabei nicht statt, es ist daher nicht wahrscheinlich, dass, wie Goebel meint, der rothe Farbstoff durch Oxydation des Harmalins entsteht. Die zur Erklärung dieses Processes nöthige Abscheidung des färbenden Stoffes in völlig reinem Zustande gelang bis jetzt nicht. Derselbe wird aus seinen Auflösungen in Säuren durch Alkalien als ein nicht krystallinischer, flockiger, fast gallertartiger Niederschlag gefällt, der die Filter verstopft. Er ist in Wasser nur sehr wenig löslich und hat eine schön purpurrothe Farbe. Beim Trocknen verwandelt er sich in eine undurchsichtige, dunkelrothe, grünlich schillernde Substanz, die indessen nicht mehr die ursprüngliche Substanz zu sein scheint, da sie bei nochmaliger Auflösung und abermaliger Fällung nicht mehr als schön purpurfarbiger, sondern als gelbrother Niederschlag niederfällt. (*Bullet. de St. Pétersb. Cl. Phys.-Math. T. VI. p.* 300—302.)

Ueber die Einwirkung des Chlorphosphors auf organische Substanzen, von Cahours.

Cahours hat vor einiger Zeit (Centralbl. 1846. S. 891) gezeigt, dass die Benzoësäure und mehrere ihr verwandte andere Säuren, Zimmtsäure, Cuminsäure, Anissäure etc., wenn man sie mit Phosphorchlorid destillirt, Chlorverbindungen von Benzoïl, Cynnamyl, Cumyl, Anisyl etc. liefern, indem sich zugleich Phosphoroxychlorid bildet. Bei einer weiter fortgesetzten Untersuchung über die Säuren aus der Reihe der Essigsäure erhielt der Verf. ähnliche Resultate; es scheint, dass die Essigsäure und Buttersäure Chlorverbindungen vom Acetyl und Butyryl liefern. Diese Producte scheinen aber mit dem Phosphorchlorür Verbindungen einzugehen, und man kann sie nur schwierig vom Phosphoroxychlorid trennen. Der letztere Umstand ist darin begründet, dass die Siedepuncte der Substanzen einander zu nahe liegen. Man erhält daher reinere Resultate, wenn man die Versuche mit Säuren aus jener Reihe von höherem Atomgewicht anstellt.

Die Chloressigsäure giebt mit Phosphorchlorid den Perchloraldehyd, der beim Zusammenbringen mit Ammoniak Chloracetamid bildet.

Die Oenanthylsäure, $C_{14} H_{13} O_4$, liefert eine dem Benzoïlchlorid ähnliche Verbindung, die sich mit Wasser in Salzsäure und fette Säure zerlegt und, mit Weingeist zusammengebracht, den correspondirenden Aether liefert.

Die Aldehyde der Essigsäure und anderer Säuren verlieren ihre beiden Sauerstoffatome und tauschen sie gegen Chlor aus. Namentlich gaben das Bittermandelöl und das Cuminöl sehr bestimmte Resultate: ersteres lieferte einen Körper von der Zusammensetzung $C_{14} H_6 Cl_2$, und letzteres die Verbindung $C_{20} H_{12} Cl_2$. Der erstere Körper siedet bei 206°, der letztere bei 250—260°. Die gegebenen Formeln entsprechen 4 Vol. Dampf. Das Ornanthol, was man ebenfalls zu den Aldehyden zählen kann, gab ganz ähnliche Resultate. Man sollte demnach schliessen, dass der Essigsäurealdehyd $C_4 H_4 O_2$ durch Einwirkung von Phosphorchlorid die holländische Flüssigkeit $C_4 H_4 Cl_2$ geben müsste.

Die Acetone und Alkohole geben bei Behandlung mit Phosphorchlorid ihren ganzen Sauerstoff ab, und tauschen 1 At. Chlor gegen 1 At. Wasserstoff aus; dieses Resultat findet man beim Weingeist, Kartoffelfuselöl, Aethal, man erhält: Chloräthyl, Chloramyl und Chlorcetyl. Das Wermuthöl, was seiner Zusammensetzung nach zu diesen Körpern gehört, zeigte ein ähnliches Verhalten.

Die Amide verhalten sich zum Phosphorchlorid sehr merkwürdig. Es bilden sich dabei Salzsäure, Phosphoroxychlorid und die stickstoffhaltigen Producte, die Dumas, Malaguti und Leblanc bei Behandlung derselben Körper mit wasserfreier Phosphorsäure erhielten. Die Reaction geht sehr leicht und vollständig vor sich. Butyramid und Benzamid liefern Butyronitril und Benzonitril fast in

derselben Quantität als die Rechnung sie erfordert. Man kann alle bisherigen Reactionen auf Alkohole, Aldehyde, flüchtige Säuren mit 4 u. 6 At. Sauerstoff und endlich auf die Amide auf folgende allgemeine Weise darstellen:

Alkohole	$C_m H_n O_2 + P Cl_5$	$= P Cl_3 O_2 +$	$Cl H + C_m H_{n-1} Cl$
Aldehyde	$C_m H_n O_2 + P Cl_5$	$= P Cl_3 O_2 +$	„ $+ C_m H_n Cl_2$
Fl. Säuren	$C_m H_n O_4 + P Cl_5$	$= P Cl_3 O_2 +$	$Cl H + C_m H_{n-1} Cl O_2$
„ „	$C_m H_n O_6 + P Cl_5$	$= P Cl_3 O_2 +$	$Cl H + C_m H_{n-1} Cl O_4$
Amide	$C_m H_n NO_2 + P Cl_5$	$= P Cl_3 O_2 +$	$2 Cl H + C_m H_{n-2} N.$

Ueber Producte der Einwirkung des Phosphorchlorids auf schwefelhaltige Körper sollen in der Folge weitere Untersuchungen angestellt werden. (*Compt. rend. T. XXV. p.* 724—726.)

Analyse eines zu Montmorillon gefundenen Thonerdesilicates, von Damour u. Salvetat.

Bei Montmorillon findet sich ein Mineral, was durchaus amorph ist, sich sehr zart und seifenähnlich anfühlt und zwischen den Fingern leicht zerdrückt werden kann. Es ist von heller rosenrother Farbe und breitet sich in Wasser äusserst leicht aus, wiewohl es nicht die plastischen Eigenschaften des Thons hat. Vor dem Löthrohre ist es unschmelzbar. Auch in der Temperatur des Porcellanofens schmilzt es nicht, es nimmt darin die Weisse und überhaupt das Ansehen vom Biscuit und eine solche Härte an, dass es das Glas ritzt. Beim Erhitzen im Glasrohre wird es grau, indem es viel Wasser verliert. Bei 15° verliert es Bruchtheile von seinem Wassergehalte. Bei 100° getrocknet enthält es wahrscheinlich noch 15,12 Wasser. Im Phosphorsalze löst es sich mit Zurücklassung eines Kieselskelettes auf. Natronlauge zieht etwas gallertartige Kieselsäure daraus aus. Salzsäure löst, ohne Aufbrausen zu veranlassen, Kalk, Talkerde, Kali, Thonerde, Eisenoxyd und Spuren von Mangan auf. Der grösste Theil bleibt ungelöst zurück und behält seine rosenrothe Farbe. Kocht man den unlöslichen Rückstand mit kaust. Natronlauge, so löst sich eine grosse Menge von Kieselsäure auf und der Rückstand wird nun nachher vollkommen durch Salzsäure aufgeschlossen, wobei sich die Kieselsäure in Flocken abscheidet. Erhitzte Schwefelsäure zersetzt das Mineral vollkommen. Die Analysen dieses Minerals ergaben:

Kieselsäure	49,40	50,04
Thonerde	19,70	20,16
Kalk	0,81	1,46
Kali	1,50	1,27
Natron	Spuren	„
Talkerde	0,27	0,23
Eisenoxyd	„	0,68
Wasser	25,67	26,00
	98,84	99,84.

Der Sauerstoffgehalt der Basen mit 1 Atom Sauerstoff verhält sich zu dem der Basen mit 3 Atomen, des Wassers und der Kieselerde wie 1 : 12 : 28 : 33. Hiernach hätte das Mineral die Formel: $(CaO, MgO, KO) SiO_3 + 4 (Fe_2O_3, Al_2O_3, 2 SiO_3) + 28 HO$. Es ist vorhin angegeben, dass Natronlauge etwas Kieselsäure aus dem Minerale auszieht, die demselben nebst etwas Sand, den man darin findet, beigemengt zu sein scheint. Werden die Mengen beider Substanzen vom Gewichte des Minererals abgezogen, so stimmt das Resultat besser mit der Formel $rO, 2 SiO_3 + 4 (R_2O_3, 2 SiO_3) + 28 HO$. Es hat nun Berthier vor längerer Zeit die Analysen von zwei Mineralsubstanzen geliefert, die mit diesem viel Aehnliches haben. Das eine ist der Halloyait von Confolens, dessen Analyse zu der Formel $rO, 2 SiO_3 + 2 (R_2O_3, 2 SiO_3) + 18 HO$ führte, das andere der Lenzinit von St. Sever. Bei Vergleichung des Minerals von Confolens mit dem von Montmorillon zeigte sich völlige Uebereinstimmung, sie sind gewiss beide ein und dieselbe Substanz. Was die Differenzen in der chemischen Zusammensetzung beider Minerale anbetrifft, so sind diese mehr scheinbar als reell. Beide Minerale enthalten dasselbe Thonerdesilicat. Das eine enthält 1 At., das andere 2 At. Kalkbisilicat. Das eine 28, das andere 36 Atome Wasser. Vielleicht ist das erste Glied der Formel nur der Ausdruck einer beigemischten Substanz. Lässt man dasselbe hinweg, so erhält man für das Mineral von Montmorillon $R_2O_3, 2 SiO_3 + 7 HO$, und für das von Confolens $R_2O_3, 2 SiO_3 + 9 HO$. Das eine wie das andere wird durch Trocknen bei 100° $R_2O_3, 2 SiO_3 + 4 HO$, wenn man wiederum die Silicate der Basen mit 1 Atom Sauerstoff hinweglässt. Bei Behandlung des Minerals von Montmorillon mit Salzsäure liessen sich nun in der That die Silicate von Kalk, Talkerde und Kali ausziehen. Allerdings wurde dabei auch etwas Thonerde ausgezogen, allein der Rückstand hinterliess, wie die Analyse zeigte, doch weiter nichts als ein Bisilicat von der Formel $R_2O_3, 2 SiO_3$. Der Lenzenit lässt sich nicht als mit dem Minerale von Montmorillon indentisch betrachten und muss davon getrennt werden, während man das letztere Mineral zur Familie des Halloysits zählen kann. (*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *Sér. T. XXI. p.* 376—383.)

Untersuchung über den Phosphor, von P. Thenard.

Bei der letzten Untersuchung, die der Verf. über den Phosphor veröffentlichte (Centralblatt 1846. S. 59), hat derselbe bereits angegeben, dass man beim Erhitzen von Phosphorcalcium in Chlormethyl fünf verschiedene Producte erhält, die sich in der Vorlage verdichten. Zwei derselben sind fest und drei sind flüssig. Die drei letzteren, welche blos aus Phosphor, Wasserstoff und Kohlenstoff bestehen, sind besonders merkwürdig. Eins derselben ist ein starkes Alkali, dessen Eigenschaften und wahrscheinliche Zusammensetzung

der Verf. bereits angegeben hat. Das merkwürdigste unter diesen drei Producten aber ist ein sich selbst entzündendes, was einen dem Kakodyl ähnlichen Geruch hat, und sich unter dem Einflusse von Säuren in eine bestimmte Quantität der beiden anderen spaltet.

In Folge des letzteren Verhaltens musste man daher schliessen, dass, wenn jenes Alkali aus 1 Aeq. Phosphor, 9 Aeq. Wasserstoff u. 6 Aeq. Kohlenstoff besteht und die Zusammensetzung $P\,H_9\,C_6$ hat, von den anderen beiden das eine $P\,H_6\,C_4$, das andere $P_2\,H_3\,C_2$ sei. Mit anderen Worten: es mussten sich demnach von den drei Phosphorwasserstoffen P_2H, PH_2 u. PH_3, der erstere mit 1, der zweite mit 2, der dritte mit 3 Aeq. Methylen verbunden haben.

Zuerst wiederholte der Verf. jetzt die Analyse jenes Alkali's und die der geruchlosen, nicht alkalischen Substanz, in welche sich die selbstentzündliche Verbindung verwandelt. Das erstere hat danach die Zusammensetzung $P\,H_3\,3\,C_2\,H_2$, die zweite $P_2\,H\,C_2\,H_2$. Eine ferner angestellte Analyse der selbstentzündlichen Substanz, die der Verf. als genau betrachtet, gab die Formel $P\,H_2\,2\,C_2\,H_2$. Dieser Körper hat folgende Eigenschaften: Er ist eine vollkommen klare Flüssigkeit, die in Wasser ganz unlöslich, und deren Geruch ausserordentlich angreifend ist. Er siedet bei 250°. Am Luftzutritt entzündet er sich von selbst. Stellt man ihn aber in einem hohen Gefässe so hin, dass die Luft nur sparsam Zutritt hat, so bedeckt sich die Oberfläche mit Krystallen. Am merkwürdigsten aber verhält er sich zur Salzsäure. Er bildet damit eine einfach salzsaure, krystallisirbare, sehr beständige Verbindung, die nachher in eine zweifach salzsaure, flüssige Verbindung von sehr geringer Beständigkeit übergeht. Unterhält man die Einwirkung der Salzsäure länger, so entsteht das salzsaure Salz des Alkali's $P\,H_2\,3\,C_2\,H_2$ und ein gelber Körper $P_2\,H\,C_2\,H_2$.

Die einfach salzsaure Verbindung löst sich in Wasser von 0° ohne Veränderung auf. Steigert man aber dann die Temperatur, so zersetzt sie sich zugleich mit dem Wasser. Es entsteht dadurch die neue Säure, die sich auch aus dem Alkali, wenn es sich oxydirt, bildet und ein neues merkwürdiges Gas, welches sich nämlich einerseits mit seinem gleichen Volum Sauerstoff zu einer sauren Flüssigkeit, andererseits mit 1—2 Vol. Salzsäure zu schönen Krystallen vereinigt, aus denen, wenn sie mit Wasser zusammenkommen, das Gas von Neuem frei wird. Der Verf. bestimmt daher die Phosphorwasserstoffe in ihrer Verbindung mit Methylen folgendermaassen:

Die Verbindung $P_2\,H$ mit 1 Aeq. Methylen ist ein gelber, fester geruch- und geschmackloser Körper, der in Wasser unlöslich ist. Die Verbindung $P\,H_2$ mit 2 Aeq. Methylen ist flüssig und selbstentzündlich. Sie ist fähig, bei langsamem Sauerstoffzutritt eine Säure zu bilden. Die Verbindung $P\,H_3$ mit 3 Aeq. Methylen ist alkalisch nicht selbstentzündlich u. fähig, Sauerstoffgas aufzunehmen, womit sie eine andere Säure bildet. Die selbstentzündliche Verbindung kann sich bei grossem Ueberschusse von Säure in die beiden anderen umsetzen, im Zustande einer einfach sauren Verbindung aber zersetzt sie sich

in Berührung mit Wasser bei höherer Temperatur und liefert dabei ein neues Gas $P H_3 C_2 H_2$. oder vielleicht $P H C_2 H_2 H_2$. (*Compt. rend. T. XXV. p.* 892—895.)

Kleinere Mittheilungen.

Ueber das Opiumrauchen der Chinesen. Nach den in Fortune's Reisen gegebenen Berichten über das Opiumrauchen der Chinesen wird das Opium zu diesem Zwecke in besonderen kleinen Gefässen verkauft. Die Opiumraucher legen den Kopf auf ein Kissen, nehmen mit einer Nadel etwas Opium aus dem Gefässe heraus und zünden es an einer Lampe an, worauf sie es in die kleine Oeffnung des Pfeifenkopfs legen. Die Flamme der Lampe halten sie so lange vor die Oeffnung des Pfeifenkopfes als sie rauchen, was indessen mit wenigen Zügen abgemacht ist, indem sie den Opiumdampf ebenso in die Lunge einziehen, wie es der Indianer und Chinese auch beim Tabak thut. Alle die, welche den Einfluss des Opiumrauchens beobachtet haben, müssen zugestehen, dass keine andere Gewohnheit der Chinesen so verderblich auf die Moral derselben einwirkt, als diese. Dennoch sind die Vorstellungen, die man sich von der Verbreitung eines übermässigen Gebrauchs des Opiums bei den Chinesen macht, sehr übertrieben. Wenn auch die Opiumeinfuhren nach China sehr bedeutend sind, so muss man bedenken, dass seine Bevölkerung an 300,000,000 Menschen beträgt. Die Opiumraucher, welche der Verf. selbst beobachtete, thaten meistens ein Paar Züge aus der Opiumpfeife und gingen ohne Weiteres wieder an ihre Arbeit. Ausartungen in dieser Gewohnheit kommen indessen dort in derselben Weise häufig vor, wie sie sich bei uns im Genusse von geistigen Getränken finden, und allerdings haben sie stets für Geist und Körper sehr verderbliche Folgen. (*Pharm. Journ. Vol. VII. p.* 292.)

Ueber den Christianit, ein neues Mineral, von Descloizaux. Der Verf. fand im Juli 1846 in den Höhlungen des Trapps von Dyrefiord, an der westlichen Küste von Island, kleine farblose, durchsichtige, das Glas ritzende Krystalle, die ein spec. Gew. von 2,201 haben. Sie bilden warzenförmig, ähnlich wie gewisse Varietäten des Prehnites, angehaufte Gruppen und sind gerade rhombische Prismen von 111° 15'. Dieses Mineral gehört der vom Verf. angegebenen Winkelmessung, sowie einer von Damour angestellten, aber nicht mit angeführten Analyse zufolge zu dem Kalkharmotom von Marburg. Der eigenthümlichen Form und Zusammensetzung wegen bezeichnet der Verf. dieses isländische Mineral und den Harmotom von Marburg mit dem Namen Christianit. (*Compt. rend. XXV. p.* 710.)

Ueber die Bereitung von *Hydrargyrum sulphuratum*. C. Volger empfiehlt ebenfalls, wie schon früher Ahmann (Centralbl. 1847. S. 784), das schwarze Schwefelquecksilber durch Schütteln von Quecksilber mit trocknen Schwefelblumen in einem Glase, statt durch Zusammenreiben im Mörser zu bereiten. Man schüttelt in einem trocknen Glase, von 12—16 Unzen Inhalt, zuerst 4 Unzen Quecksilber und 1 Unze Schwefelblumen mit einander und setzt nachher zuerst noch eine, und später noch zwei Unzen Schwefelblumen dazu. (*Arch. d. Ph. Bd. LII.* S. 290.)

Ueber die Existenz eines arsenhaltigen Productes in den Wässern von Bussang und dem Absatze der Fontaine d'en bas, v. Che-

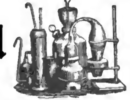
Vallier u. Schaeuffele. Die Verff. geben an, dass die Wässer von Bussang ein Arsensalz aufgelöst enthalten, was sich bald nach dem Austritte des Wassers in unlöslicher Form absetzt. In dem Absatze der Quellen findet sich daher eine geringe Menge von Arsen. Ausserdem enthält derselbe auch etwas Kupfer. Von diesen Bestandtheilen hängt gewiss die Wirksamkeit jener Wässer in gewissen Krankheiten ab. (*Compt. rend. T. XXV. p.* 750.)

Eine Beobachtung bei der Anwendung des Marsh'schen Apparates, von Gaisney. Bei der Untersuchung einer Flüssigkeit, die zum Einbalsamiren eines Cadavers dienen sollte, wurde die Flüssigkeit in den Marsh'schen Apparat gebracht, um sie auf Arsen zu prüfen. Der mit Zink und Schwefelsäure versehene Apparat entwickelte reines Wasserstoffgas. Beim Zusatz der zu prüfenden Flüssigkeit hörte die Gasentwickelung auf. Die Ursache davon war, dass die Probeflüssigkeit ein Quecksilbersalz in Lösung enthielt, woraus sich metallisches Quecksilber auf das Zink niederschlug und es oberflächlich so weit amalgamirte, dass die Schwefelsäure nicht mehr einwirkte. (*Journ. de Chim. méd.* 3. *Sér.* 3. *p.* 638—639.)

Ueber den Arsengehalt der Wässer vom Alexisbad, von Bley u. Diesel. Die Verff. haben in dem lufttrocknen Ocher der Badequelle zu Alexisbad 0,9215 Arsen und Spuren von Antimon, in dem der Trinkquelle 0,1125 Arsen und einen Zinkgehalt gefunden. (*Arch. d. Pharm. Bd. LII. S.* 272.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld**.

Pharmaceutisches

Central  Blatt.

9. Februar 1848. № 6.

Redaction: *Dr.* W. Knop.

Untersuchung über die Cochenille, v. Warren de la Rue.

Ueber die Cochenille hat, wie es scheint, zuerst John gearbeitet und eine Analyse derselben geliefert. Später, im Jahre 1818, haben Pelletier und Caventou eine Abhandlung darüber veröffentlicht. Die Resultate, welche diese Chemiker erhielten, werden zum Theil durch des Verf. Arbeit bestätigt. Lassaigne hat 1819 den *Coccus ilicis* untersucht. Die Angabe von Preisser, dass der rothe Farbstoff, ebenso wie der Indig, zu einem farblosen Körper reducirt werden könne, fand kürzlich Arppe nicht bestätigt. Nach den Beobachtungen des Verf. ist das lebende Insect, sowie die ihm nächstliegende Stelle des Cactusblattes, an dem es sitzt, mit einem weissen Staube bekleidet. Unter dem Mikroskope erscheint derselbe aus kleinen gekrümmten Cylindern von gleichmässigem Durchmesser gebildet. Dieser Staub scheint aus den Excrementen des Thieres zu bestehen. Entfernt man diesen Staub durch etwas Aether, so fliesst, wenn man in das Insect einschneidet, eine kleine Menge einer purpurrothen Flüssigkeit aus, die den Farbstoff in höchst kleinen Kernchen enthält, welche einen grösseren weissen Kern umgeben. Solche Kerngruppen schwimmen in einer farblosen Flüssigkeit, sie haben daher gewiss eine bestimmte Function, und es ist die rothe Farbe des flüssigen Theils nicht etwa als ein blosser Farbstoff in der Flüssigkeit des Insectes enthalten.

Darstellung des Farbstoffs. Eine Abkochung der Cochenille (3 Pfund derselben mit 60 Liter Wasser) wurde mit basisch

salpetersaurem Bleioxyd bei Vermeidung eines Ueberschusses des Bleisalzes gefällt. Es fiel ein purpurfarbiger Lack nieder, und die darüberstehende Flüssigkeit behielt eine gelbe Farbe. Der Niederschlag wurde auf Leinwand gebracht und so lange gewaschen, bis Quecksilberchlorid das Waschwasser nicht mehr fällte. Dasselbe giebt nämlich mit einem in der Flüssigkeit enthaltenen stickstoffhaltigen Körper einen Niederschlag. Schwefelwasserstoff zerlegte den in Wasser vertheilten Niederschlag zwar so weit, dass eine tief rothe Flüssigkeit entstand, allein das aufgerührte Schwefelblei riss den Farbstoff nachher wieder völlig mit nieder, so dass sich die Flüssigkeit entfärbte, was mit Arppe's Beobachtungen übereinstimmt. Durch einen erneuerten Gasstrom färbte sich die Flüssigkeit wieder und wurde durch wiederholtes Aufrühren des Niederschlags nochmals entfärbt. Man zerlegte indessen durch sehr anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoff den Bleiniederschlag vollständig und dampfte darauf die darüber stehende Flüssigkeit bei 38° zur Trockne ein. Die halbfeste Substanz, die auf diese Weise erhalten wurde, war tief purpurroth, hatte eine stark saure Reaction und den Geruch nach gebranntem Zucker, wie es Arppe angegeben hat. Von dieser Substanz, die der Verf. mit dem Ausdrucke rohe Carminsäure A. belegt, erhielt derselbe aus der angegebenen Menge Cochenille 3½ Unze. Wenn der Ueberschuss von salpetersaurem Bleioxyd nicht vermieden wurde, so zersetzte die durch den Schwefelwasserstoff frei gewordene Salpetersäure beim Abdampfen den Farbstoff unter stürmischer Entwickelung von salpetriger Säure. Auch dieses hat Arppe beobachtet. Bei einem anderen Versuche wurde das aus 3 Pfd. Cochenille erhaltene Decoct mit einer sauren Bleizuckerlösung, die 1 Theil Essigsäure und 6 Theile krystallisirten Bleizucker enthielt, versetzt. Der niederfallende sehr voluminöse Lack wurde mit siedendem Wasser gewaschen und in einem warmen Luftstrome getrocknet und dann gepulvert. Man erhielt 17 Unzen von rohem carminsaurem Bleioxyd B. Endlich kochte man ein halbes Pfund Cochenille mit etwas mehr als 1 Liter Alkohol von 0,83 spec. Gew. aus. Die filtrirte Tinctur setzte einen körnigen, etwas gefärbten Absatz von Fettsubstanzen ab. Beim Concentriren der Tinctur durch Destillation setzten sich dergleichen noch mehr ab, die man wiederum durch Filtriren entfernte. Das Filtrat wurde im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdampft, wobei man nach 8 Wochen einen gummiartigen Rückstand erhielt. Absoluter Weingeist löste ihn theilweise und liess eine stickstoffhaltige Materie ungelöst zurück. Nach dem Abdestilliren des Weingeistes und dem Eintrocknen über Schwefelsäure im leeren Raume blieb eine halb feste, zähe Masse zurück, in der sich ein krystallinisches Fett und einige Oeltropfen fanden. Das Fett entfernte man durch Behandlung mit Aether und löste dann den Rückstand mit warmem Wasser. Letzteres färbte sich schön roth und hinterliess eine braune harzähnliche Substanz, von welcher sich beim Erkalten der Flüssigkeit noch mehr niederschlug. Man dampfte die wässrige Lösung jetzt zum Syrup ab, und trocknete im

leeren Raume über Schwefelsäure ein. Der Rückstand ist wiederum rohe Carminsäure C. Im Folgenden ist nun zunächst die Reinigung der rohen Carminsäure und am Schlusse noch ein neuer Körper beschrieben, der sich in der mit Bleisalzen ausgefällten Flüssigkeit fand.

Reinigung der Säure. Die rohe Carminsäure A. wurde in Wasser gelöst und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die rothe Flüssigkeit concentrirte man im Wasserbade und endlich im luftleeren Raume, wobei ein sehr hygroskopischer Rückstand blieb. Es gelang auf keine Weise, diesen rothen Farbstoff durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff zu entfärben. In dem Zustande, in welchem sich die Carminsäure nun befand, hinterliess sie beim Verbrennen einen sauer reagirenden, Phosphorsäure enthaltenden Rückstand. Zur Abscheidung der Carminsäure band man eine Quantität der rohen Säure A. zuerst an Bleioxyd, durch Fällen ihrer Lösung mit essigsaurem Bleioxyd, zerlegte ³/₄ des Bleiniederschlags, die in Wasser vertheilt waren, durch einen Strom von Schwefelwasserstoff, und brachte die hierbei entstehende Lösung von Carminsäure zur Trockne. Man löste sie darauf in Weingeist und kochte diese Lösung einige Stunden lang mit dem übrigen Viertel an gepulvertem carminsaurem Bleioxyd. Hierbei wurde die Phosphorsäure aus der Flüssigkeit vom Bleioxyd aufgenommen und dafür eine entsprechende Quantität Carminsäure vom Bleisalze derselben getrennt und im Weingeiste löslich gemacht. Diese alkoholische Lösung concentrirte man zunächst durch Destillation und trocknete den Rückstand über Schwefelsäure ein. Das Präparat hatte eine schön carminrothe Farbe und lieferte ein scharlachrothes Pulver; es war frei von Phosphorsäure, hinterliess nur eine Spur Asche und gab bei der Verbrennung die unten unter den Analysen mit I. bezeichneten Resultate.

Bei einer zweiten Darstellung verwandte man das mit B. bezeichnete rohe carminsaure Bleioxyd, was genau wie vorhin behandelt wurde. Das Präparat hinterliess 0,2 p. c. Asche, die bei den unten unter II. angegebenen analytischen Resultaten weiter nicht berücksichtigt wurde.

Die durch Digestion der Cochenille mit Weingeist dargestellte rohe Carminsäure C. löste man in Wasser und fällte sie mit essigsaurem Bleioxyd. Im Filtrate war noch von der stickstoffhaltigen Materie und im Bleiniederschlage noch phosphorsaures Bleioxyd enthalten. Er wurde daher wie die vorigen Bleisalze behandelt. Die Resultate der Analyse sind unten mit III. bezeichnet.

Bei einer vierten Darstellung wurde das rohe Bleisalz B. mit Phosphorsäure statt mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die erhaltene Carminsäurelösung dampfte man über einer neuen Menge carminsauren Bleioxyds ab. Die Phosphorsäure konnte indessen nur dadurch vollständig abgeschieden werden, dass man den Rückstand beim Abdampfen von Neuem in Weingeist löste und einige Zeit mit carminsaurem Bleioxyd kochte. Die Analyse dieser Substanz ist mit IV. bezeichnet.

Pelletier fand in seinem Carmin (d. i. Carminsäure) 3,56 p. c. Stickstoff. Berzelius hat schon angedeutet, dass dieser Stickstoffgehalt dem Farbstoffe wahrscheinlich nicht angehöre. Mehrere Verbrennungen mit Natronkalk zeigen, dass nur Spuren von einem beigemengten stickstoffhaltigen Körper, vielleicht Ammoniak, in der Carminsäure von den vorigen verschiedenen Bereitungen enthalten waren. Die Auflösungen der noch nicht völlig reinen Carminsäuren in Weingeist lassen beim Zusatze von Aether einen Niederschlag fallen, der je nach der Concentration mehr oder weniger gefällte Carminsäure und die stickstoffhaltige Substanz enthält; ein Verhalten, was zur Abscheidung der letzteren zu benutzen ist.

Eine fünfte Menge roher Carminsäure wurde mit einer angesäuerten Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd gefällt. Das niedergefallene carminsaure Kupferoxyd wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die dadurch entstandene Lösung von Carminsäure wurde, nachdem sie filtrirt war, zur Trockne gebracht. Den Rückstand löste man in Weingeist und trocknete die wiederum filtrirte Lösung der Säure schlüsslich im leeren Raume ein. Sie enthielt in diesem Zustande noch Phosphorsäure und etwas Asche. Man löste daher den grösseren Theil derselben nochmals in Weingeist und digerirte diese Lösung mit einem carminsauren Bleioxyd, was aus etwa $^1/_8$ der ganzen Menge der Säure dargestellt war. Die noch heisse filtrirte Alkohollösung vermischte man darauf mit Aether. Von dem voluminösen Niederschlage, der hierbei entstand, wurde die Flüssigkeit abfiltrirt und destillirt. Den Rückstand von der Destillation brachte man schlüsslich im leeren Raume zur Trockne. Die dabei erhaltene Carminsäure war frei von Phosphorsäure und Stickstoff; sie lieferte die unter V. angeführten Resultate. Zu den vorbin erwähnten Analysen dienten die im leeren Raume getrockneten Substanzen.

	I.		II.		III.	IV.	V.
C	53,38	53,63	53,78	53,55	53,21	53,97	53,42
H	5,20	5,14	5,12	5,19	5,04	5,39	4,92.

Es zeigte sich indessen, dass alle diese im leeren Raume getrockneten Proben eine geringe Beimengung des Lösungsmittels enthielten, was durch Trocknen bei 100—120° entwich. So verlor bei einem Versuche eine Probe Spuren von Essigsäure. Die Carminsäure, die zuvor im leeren Raume oder bei 100° getrocknet ist, bleibt bei 136° unverändert; nicht getrocknete schmilzt bei 120°. Bei zwei Analysen, die mit getrockneter und dann auf 120° erhitzter Säure angestellt waren, fand sich ein höherer Kohlenstoffgehalt. Man erhielt 54,17 u. 54,10 Kohlenstoff und 4,58 u. 4,66 Wasserstoff. Dieses Resultat würden sehr wahrscheinlich alle oben aufgezählten Analysen gegeben haben, wenn man die Substanz bei höherer Temperatur getrocknet hätte.

Darstellung der reinen Carminsäure. Aus den verschiedenen Versuchen des Verf. ergiebt sich als beste Darstellung der Carminsäure, die Cochenille mit Wasser auszukochen, die fil-

trirte Flüssigkeit mit Bleizuckerlösung zu fällen, den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zu zerlegen, und die filtrirte Lösung mit einer angesäuerten Bleizuckerlösung von Neuem zu fällen. Den Niederschlag zersetzt man nochmals mit Schwefelwasserstoff, dampft die filtrirte Carminsäurelösung zur Trockne, löst die trockne Säure in absolutem Weingeist, kocht diese Lösung mit carminsaurem Bleioxyd und vermischt mit Aether, bis sich eine kleine Menge eines Niederschlags gebildet hat, der die stickstoffhaltige Substanz enthält; das Filtrat liefert beim Abdampfen die reine Säure.

Formel der Carminsäure. Das einfachste Verhältniss unter den Atomzahlen lässt sich obigen Resultaten entsprechend durch die Formel C_{14} H_7 O_8 ausdrücken. Die Analyse eines Kupfersalzes macht es indessen wahrscheinlich, dass diese Formel zu verdoppeln ist. Berechnet man hiernach die Zusammensetzung der Carminsäure und vergleicht man die procentischen Zahlen mit dem Mittel aus den beiden oben zuletzt erwähnten Analysen der bei höherer Temperatur getrockneten Säure, so hat man:

C	54,13	28	—	168	54,19
H	4,62	14	—	14	4,52
O	41,25	16	—	128	41,29
	100,00			310	100,00.

Eigenschaften der Carminsäure. Die reine Carminsäure bildet eine purpurne zerreibliche Masse, die bei feiner Zertheilung schön roth aussieht. Sie löst sich in jedem Verhältnisse in Alkohol und Wasser und ist in Aether unlöslich. Aus der Lösung in Weingeist wird sie indessen durch Aether nicht gefällt. In concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure löst sie sich unzersetzt auf. Verdünnte Salpetersäure, Iod, Chlor und Brom zerstören sie, letzteres giebt damit einen gelben, in Weingeist löslichen Niederschlag. Sie erträgt eine Temperatur von 136°. Bei höheren Hitzegraden stösst sie eine kleine Menge rother Dämpfe aus, die sich ohne Bildung von öligen Producten condensiren. Die Lösung der Säure in Wasser reagirt schwach sauer, und absorbirt an der Luft keinen Sauerstoff. Bei Zusatz von Alkalien färbt sich die wässrige Lösung purpurn, in der alkoholischen entstehen dadurch Niederschläge. Die alkalischen Erden geben purpurne Niederschläge; schwefelsaure Thonerde giebt keinen Niederschlag, bei Zusatz einiger Tropfen Ammoniak aber fällt ein prachtvoll carminrother Lack. Zinnchlorür und Zinnchlorid geben keine Niederschläge, aber eine tief carminrothe Färbung; die essigs. Salze vom Bleioxyd, Kupferoxyd, Zinkoxyd u. Silberoxyd bilden purpurne, die salpeters. Salze vom Bleioxyd, Quecksilberoxydul u. Silberoxyd röthliche Fällungen. Die Carminsäure ist eine sehr schwache Säure, wie es scheint geht sie mit Salzen Verbindungen ein.

Carminsaures Kupferoxyd. Aus einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Carminsäure in Wasser fällt das Salz bei Zusatz von essigsaurem Kupferoxyd nieder. Es ist nach dem Trocknen bei 100° eine bronzefarbene harte Masse. Die folgenden Zahlen

sind aus drei Analysen, die mit Substanzen von verschiedenen Bereitungen angestellt wurden, zusammengestellt:

C	47,62	28	=	168,0	48,05
H	4,12	14	=	14,0	4,01
O	36,74	16	=	128,0	36,61
CuO	11,52	1	=	39,6	11,33
	100,00			349,6	100,00.

Nitrococcussäure. $C_{16} H_5 N_3 O_{18} + 2 HO$. Pelletier u. Caventou erhielten bei Behandlung des Carmins mit Salpetersäure weisse saure Krystalle, die in mancher Beziehung mit der Oxalsäure gleich, aber dennoch davon verschieden waren. Arppe fand nur Oxalsäure. Der Verf. erhielt bei Behandlung von $1\frac{1}{2}$ Pfund roher Carminsäure mit 10 Pfd. Salpetersäure ein Gemenge von Oxalsäure und der neuen, mit dem Namen Nitrococcussäure belegten Säure. Beide finden sich in der nach vollendeter Einwirkung der Salpetersäure abgedampften Flüssigkeit in einer krystallinischen Masse vereinigt. Letztere löst man auf und fällt alle Oxalsäure durch salpetersaures Blei, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Dampft man darauf die Mutterlauge ab, so schiesst daraus schlüsslich die Nitrococcussäure in gelben bleifreien rhombischen Prismen an. Sie enthält 5,9—6,0 p. c. Krystallwasser, was 2 At. entspricht und bei 100° entweicht. Die durch Umkrystallisiren gereinigte, bei 100° getrocknete Säure gab bei der Analyse:

C	33,75	16	=	96	33,45
H	1,91	5	=	5	1,74
N	14,97	3	=	42	14,63
O	49,37	18	=	144	50,18
	100,00			287	100,00.

Die Nitrococcussäure krystallisirt in rhombischen Platten von rein gelber Farbe. Sie ist in heissem Wasser viel mehr als in kaltem, leicht in Weingeist und noch leichter in Aether löslich. Alle diese Lösungen färben die Haut gelb. Sie löst Eisen und Zink auf und färbt sich dabei dunkler. Schwefelammonium zersetzt sie unter Bildung einer neuen, aber noch nicht näher untersuchten Säure. Alle Salze der Nitrococcussäure sind in Wasser löslich, die meisten lösen sich auch in Weingeist und detoniren beim Erhitzen sehr heftig.

Nitrococcussaures Kali, $2 KO, C_{16} H_3 N_3 O_{16}$, schiesst aus einer Auflösung der Säure in siedendem Wasser, nachdem man sie mit kohlensaurem Kali gesättigt und abgedampft hat, in Krystallen an. Man erhält es noch leichter, wenn man die Aetherlösung der Säure mit einer Auflösung von Kali in Weingeist versetzt. Es fällt dann als blassgelber Niederschlag, den man mit Aether wäscht und in wenig Wasser löst, worauf man Weingeist hinzugiesst. Das Salz setzt sich dann in wohl ausgebildeten Krystallen ab. Das bei 100° getrocknete Salz lieferte:

C	26,46	16	=	96	26,45
H	1,18	3	=	3	0,83
N	—	3	=	42	11,57
O	—	16	=	128	35,26
KO	25,83	2	=	94	25,89
				363	100,00.

Nitrococcussaures Ammoniak. 2 NH_4O, $C_{16}H_3N_3O_{16}$ + HO. Aus einer Aetherlösung der lufttrocknen Säure scheiden sich beim Einleiten von trocknem Ammoniakgas büschelförmige Krystalle aus, die, wenn sie getrocknet sind, beim Erhitzen ein Sublimat, wahrscheinlich von Zersetzungsproducten, liefern. Ihre Zusammensetzung ergiebt sich aus der folgenden Analyse:

C	29,05	16	=	96	29,09
H	3,97	12	=	12	3,64
N	—	5	=	70	21,21
O	—	19	=	152	46,06
				330	100,00.

Nitrococcussaurer Baryt, 2 BaO, $C_{16}H_3N_3O_{16}$ + 2 HO, wurde durch Vermischen der Lösungen von der Säure und von Baryt und Entfernung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure erhalten. Aus der bis zur Bildung einer Salzhaut abgedampften Lösung setzte sich beim Erkalten das Barytsalz in Gestalt kleiner gelber Krystalle ab, die in Weingeist unlöslich sind. Das Salz kann aus seiner Lösung in Wasser durch Alkohol gefällt werden. Die Analyse ergab:

C	21,96	16	=	96,00	21,80
H	1,38	5	=	5,00	1,14
N	—	3	=	42,00	9.54
O	—	18	=	144,00	32,71
BaO	35,06	2	=	153,28	34,81
				440,28	100,00.

Nitrococcussaures Silberoxyd. 2 AgO, $C_{16}H_3N_3O_{16}$. Man löst ohne Anwendung von Wärme kohlensaures Silberoxyd in einer wässrigen Lösung der Säure und verdampft über Schwefelsäure. Es bilden sich lange nadelförmige gelbe Krystalle, die in Weingeist und Wasser löslich sind. Das Salz explodirt beim Erhitzen, nahe bei 200°, mit der grössten Heftigkeit. Bei 100° wird es tief orangefarben; es lieferte in diesem Zustande:

C	18,99	16	=	96	19,162
H	0,75	3	=	3	0,599
N	—	3	=	42	8,383
O	—	16	=	128	25,549
AgO	46,00	2	=	232	46,307
				501	100,00.

Nitrococcussaures Kupferoxyd erhält man durch Auflö-

sen von kohlensaurem Kupferoxyd in der Lösung der Säure als blass apfelgrüne Nadeln.

Die Mutterlauge von der Carminsäure enthält die eingangs schon erwähnte neue Substanz. Als das von der Fällung der Carminsäure durch essigsaures Blei herrührende, noch darin befindliche Blei aus der Mutterlauge durch Schwefelwasserstoff entfernt, und die letztere durch Eindampfen concentrirt war, setzte sich eine kreideartige, unter dem Mikroskope krystallinisch erscheinende Materie ab, die durch Filtriren getrennt wurde. Beim weiteren Abdampfen lieferte die Flüssigkeit noch etwas von der Substanz und trocknete schlüsslich zu einer weichen, zähen Masse ein, die sich theilweise in Weingeist löste. Der Rest war in Wasser löslich. Der Auszug von 3 Pfd. Cochenille enthielt 5 Unzen von dieser weichen Masse.

Der krystallinische Körper wurde mit kaltem Wasser gewaschen und dann ein paar Mal in siedendem Wasser gelöst, mit Thierkohle behandelt und umkrystallisirt. In reinem Zustande erschien er in feinen Krystallen, die auf dem Filter zu einer seidenglänzenden papierartigen Masse eintrockneten. Bei drei Darstellungen wurden von 1000 Th. Cochenille 4 Th. des krystallinischen Körpers erhalten. Die Analyse desselben ergab:

C	59,41	18	=	108	59,668
H	6,29	11	=	11	6,077
N	7,66	1	=	14	7,735
O	26,64	6	=	48	26,520
	100,00			181	100,000.

Es gelang nicht, eine Verbindung mit diesem Körper darzustellen, durch welche die Formel desselben hätte ermittelt werden können. Er löst sich in kaltem, leichter in heissem Wasser, ist in Weingeist und Aether unlöslich. Salzsäure löst ihn ebenfalls und setzt ihn in grösseren Krystallen wieder ab, die keine Säure aufgenommen haben. Salpetersäure ändert ihn wahrscheinlich in eine andere Substanz um, die ebenfalls krystallisirbar ist. Liebig hat vor einiger Zeit beim Schmelzen von Casein mit Kalihydrat neben Baldriansäure, Ammoniak und Wasserstoff, einen Körper, das Tyrosin, erhalten, der wahrscheinlich die Formel C_{16} H_{9} NO_{5} hat. Die procentische, nach dieser Formel berechnete Zusammensetzung, so wie die Eigenschaften einer von Liebig selbst dargestellten und dem Verf. zu Gebote stehenden Probe, stimmen so genau mit denen der vorliegenden Substanz überein, dass beide sehr wahrscheinlich ein und dieselbe Substanz sind. Der Art und Weise nach, wie der Verf. diesen Körper erhielt, kann man annehmen, dass diese Substanz in dem getrockneten Insecte fertig gebildet enthalten und nicht ein durch die Behandlung hervorgegangenes Zersetzungsproduct ist. (*Philosoph. Mag. Journ. of Sc. Vol.* 31. *p.* 471—497.)

Ueber eine neue aus der holländischen Flüssigkeit abgeleitete Chlorverbindung, von J. Pierre.

Der Verf. gab vor Kurzem (Centralbl. 1847. S. 799) eine Notiz über eine neue Chlorverbindung, die in die Reihe der Körper gehört, welche durch Einwirkung von Chlor auf die holländische Flüssigkeit entstehen. Das Folgende enthält nähere Angaben über denselben Gegenstand. In der übrigens so vollständigen Reihe der chlorhaltigen Kohlenwasserstoffe, so wie sie jetzt nach den Arbeiten von Liebig, Dumas, Laurent und Regnault dasteht, fehlte bisher die Verbindung $C_4 H Cl_5$. Vom Verf. angestellte Versuche, diese Verbindung darzustellen, lehrten, dass man sie ohne grosse Schwierigkeiten erhalten kann, sobald man nur von der holländischen Flüssigkeit eine nicht zu geringe Menge, mindestens 1—2 Unzen, in Arbeit nimmt. Leitet man in 400—500 Grm. derselben, die man mit einer einige Centimeter hohen Wasserschicht bedeckt hat, 10—12 Stunden lang einen raschen Strom von Chlor bei directer Einwirkung des Sonnenlichtes, und kühlt die sich stark erhitzende Flüssigkeit sorgfältig ab, so entsteht die oben hezeichnete Verbindung. Man giesst das Wasser über derselben ab und destillirt sie mit Vorsicht aus einer mit einem Thermometer versehenen Retorte. Man setzt die Destillation so weit fort, bis das Thermometer auf 145° gestiegen ist, worauf man die Vorlage wechselt. Das bis dahin Uebergegangene kann man von Neuem der Einwirkung des Chlors aussetzen.

Den Inhalt der Retorte lässt man fortsieden, bis der Siedepunct auf 160° gestiegen ist. Das zwischen 140—160° Uebergegangene destillirt man zu wiederholten Malen fractionirend, indem man das zuerst und zuletzt Uebergehende absondert. Das mittlere Fragment siedet nach jeder derartigen Rectification nach und nach innerhalb immer engerer Gränzen und nimmt endlich einen constanten Siedepunct an. In diesem Zustande hinterlässt es keinen Rückstand von Anderthalbchlorkohlenstoff mehr in der Retorte, selbst wenn man die Destillation so viel als möglich mässigt. Es hat ferner nicht mehr den unangenehmen Geruch nach diesem letzteren Körper. Zeigt das Product endlich noch eine saure, von Salzsäure herrührende Reaction, so wäscht man mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium und destillirt.

Die Verbindung $C_4 H Cl_5$ ist bei 0° flüssig, siedet unter einem Drucke von 763,35 m. m. bei 153,8°, u. hat ein spec. Gew. von 1,66267 bei 0°. Sie hat einen angenehmen honigartigen Geruch, einen erwärmenden zuckerähnlichen Geschmack, der aber schwächer ist als bei der holländischen Flüssigkeit $C_4 H_4 Cl_2$. Mit salpeters. Silber giebt sie keinen Niederschlag. In Folge ihrer Dampfdichte gehört sie zu derselben Moleculargruppirung, welche durch eben diese Verbindung vervollständigt wird, ihre Zusammensetzung entspricht nämlich 4 Volum Dampf. Die Versuche ergaben eine Dampfdichte = 7,087. Setzt man voraus, dass die Formel $C_4 H Cl_5$ 4 Vol. Dampf liefert, so

ist die berechnete Dampfdichte = 7,101. Die Analyse der neuen Substanz ergab:

C	—	—	11,75	4	=	11,87
H	—	—	0,60	1	=	0,49
Cl	87,71	87,45	—	5	=	87,64
						100,00.

In Bezug auf die übrigen Verbindungen der Reihe, zu welcher dieser Körper gehört, musste nun noch sein Verhalten zu einer Weingeistlösung von Kali geprüft werden. Die Einwirkung war, selbst bei einer geringen Menge (3 Grm.) der Verbindung, so stark, dass die Retorte, worin sie mit der Kalilösung übergossen wurde, sich so weit erhitzte, dass man sie nicht mehr in der Hand halten konnte. Es entwickelte sich ein Geruch, der sogleich als der des Chlorkohlenstoffs $C_4 Cl_4$ erkannt wurde. Die Flüssigkeit in der Retorte wurde übrigens bis fast zur Trockne des sich ausscheidenden Chlorkaliums abdestillirt. Das Destillat wurde mit Wasser versetzt, worauf sich unmittelbar eine Flüssigkeit vom Geruche des Einfachchlorkohlenstoffs abschied. Diese Flüssigkeit trennte man vom Wasser, trocknete dieselbe über Chlorcalcium und destillirte. Die Hauptmasse derselben destillirte bei 125°, der Einfachchlorkohlenstoff siedet bei 123,9°. Das Product war vollkommen klar und neutral und hatte ein spec. Gew. von ungefähr 1,5. (Regnault fand 1,6.) Die Abweichungen in Bezug auf diese Eigenschaften sind indessen wohl nur darin begründet, dass die Bestimmungen bei der geringen Menge nicht genauer angestellt werden konnten. Die Analyse der Substanz ergab nun ferner: 84,94 p. c. Chlor und 0,09 p. c. Wasserstoff. Der letztere ist ohne Zweifel nicht der Substanz, sondern dem zur Verbrennung dienenden Apparate zuzuschreiben. Die holländische Flüssigkeit mit den durch Chlor aus derselben entstehenden Producten bildet daher die Reihe: $C_4 H_4 Cl_2$, $C_4 H_3 Cl_3$, $C_4 H_2 Cl_4$, $C_4 H Cl_5$. Alle diese Körper verlieren bei Behandlung mit einer Lösung von Kali in Weingeist 1 Aeq. Salzsäure, so dass die folgenden Reste bleiben: $C_4 H_3 Cl$, $C_4 H_2 Cl_2$, $C_4 H Cl_3$, $C_4 Cl_4$, deren Grundtypus das ölbildende Gas ist.

Die neue Verbindung $C_4 H Cl_5$ würde nach der Regnault'schen Nomenclatur den Namen dreichlorige holländische Flüssigkeit, nach der Laurent'schen den Namen Chlorätherose-Chlorhydrat erhalten. In der holländischen Flüssigkeit können, wie die Existenz dieses Körpers beweist, 1, 2, 3 Aeq. Wasserstoff durch Chlor vertreten werden.

Bei der Darstellung der zu diesen Versuchen dienenden holländischen Flüssigkeit stiess der Verf. noch auf eine besondere weisse, krystallinische Substanz, von der der Verf. glaubt, dass man sie bisher häufig mit dem Anderthalbchlorkohlenstoff mag verwechselt haben. Sie sieht demselben sehr ähnlich, hat aber nicht dessen Geruch. Sie ist in Weingeist von 36° und in siedendem Wasser unlöslich. Beim Erhitzen entwickelt sie unter geringer Verkohlung schweflige Säure u. Salzsäure ohne Spuren von Schwefelsäure. Auf

Platinblech am Luftzutritt erhitzt, hinterliess sie keinen Rückstand. Beim Kochen mit Salpetersäure, Salzsäure, Königswasser, kurz mit den stärksten Oxydationsmitteln, bildet sie keine Schwefelsäure, wiewohl sie viel Schwefel enthält. Sie besteht daher aus Schwefel, Chlor und Kohlenstoff. Das Wasser, was sich beim Erhitzen in dem Proberöhrchen absetzt, scheint durch seine Menge anzudeuten, dass auch Wasserstoff darin enthalten ist. Da sich dieses Wasser bei Gegenwart von schwefliger Säure bildet, so scheint die in Rede stehende Substanz auch Sauerstoff zu enthalten. Dieses Product entsteht natürlicher Weise durch die schweflige Säure, welche sich bei der Darstellung der holländischen Flüssigkeit entwickelt. Weiter hat der Verf. indessen diese Substanz nicht untersucht. (*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *Sér. T. XXI. p.* 439 – 446.)

Ueber die Fehler in der Bestimmung der spec. Gewichte bei fein vertheilten Körpern, von G. Rose.

Bei der Wiederholung älterer Versuche über das spec. Gew. des Goldes und des Silbers erhielt der Verf., je nachdem die Bestimmungen mit den geschmolzenen, zusammengepressten oder gepulverten Metallen gemacht wurden, so abweichende Resultate, dass derselbe Veranlassung nahm, dergleichen Untersuchungen auch über andere Substanzen auszudehnen. Es wurde dazu ein spec. schwerer Körper, Platin, und ein spec. leichter, schwefels. Baryt, gewählt, bei welchen sich dasselbe Verhalten wiederfand. Die Ursache scheint daher eine allgemein physikalische zu sein.

Spec. Gewicht des geschmolzenen Goldes. Die Bestimmungen desselben haben grosse Schwierigkeiten, weil es sehr schwer ist, das Gold in einem dazu geeigneten Zustande zu erhalten. Das gediegene Gold enthält immer Silber mit geringeren Mengen Eisen und Kupfer, und in grösseren Massen des gediegenen Goldes findet man häufig Quarz und Brauneisenerz eingemengt. Das gereinigte, in Tiegeln geschmolzene Gold ist stets voller kleiner oder grösserer Höhlungen, mag man es für sich allein oder unter Decken von Borax, kohlensaurem Natron oder Chlornatrium geschmolzen haben. Schmilzt man es für sich allein, so findet man auf der Unterseite, wenn es rasch erstarrte, ein grosses Loch, weil das geschmolzene Gold einen viel grösseren Raum einnimmt als das erstarrte. Eine solche Höhlung zieht sich oft weit unter der Oberfläche hin, und es ist in diesem Falle unmöglich, alle Luft herauszubringen. Ausserdem erscheint das Metall auf der Oberfläche von häufigen Reihen sehr kleiner Krystalle durchzogen, die sich unter einem Winkel von 60° schneiden und kleine Höhlungen zwischen einander lassen. Lässt man das geschmolzene Gold langsam erkalten, z. B. bei der Schmelzung im Porcellanofen, so findet man seine Oberfläche noch deutlicher krystallinisch und undicht. Geschieht dieses unter einer Decke, so ist die Oberfläche zwar glatt und glänzend, allein es fin-

den sich auch hier tiefe Löcher, die dann mit dem Flusse ausgefüllt sind. Alle diese Fehler konnten nur dadurch vermieden werden, dass dieses Metall, und überhaupt die Metalllegirungen, deren spec. Gew. der Verf. bestimmte, unter einem polirten Münzprägstocke gepresst wurden.

Bei einer Temperatur von 14° R. wurden bei den neuen Versuchen des Verf. folgende Zahlen erhalten. Im Thontiegel mit Borax und Salpeter geschmolzenes Gold hatte ein spec. Gew. = 19,2689, nachdem es gepresst war = 19,3202, nachdem es darauf wieder im Graphittiegel geschmolzen war = 19,2908, und nach nochmaligem Pressen = 19,3296. Da Marchand und Scheerer gefunden haben, dass das unter einer Decke von Chlornatrium geschmolzene Kupfer ein grösseres spec. Gew. hatte als das unter anderen Decken geschmolzene, so wurde ein Regulus unter einer Chlornatriumdecke geschmolzen. Sein spec. Gew. war = 19,2722, nach dem Pressen = 19,2992, nach dem Schmelzen im Graphittiegel = 19,2955, nach nochmaligem Pressen = 19,3087. Mit Oxalsäure reducirtes und im Graphittiegel geschmolzenes Gold hatte ein spec. Gew. = 19,2981, nach dem Pressen = 19,3336. Das Schmelzen des Goldes unter einer Kochsalzdecke bewährte sich daher nicht als Mittel, um ein Gold von grösserer Dichte zu erhalten; da dasselbe auch nach dem Zusammenpressen niedriger blieb, so scheint es, dass das Gold Partikeln vom Chlornatrium eingeschlossen enthielt. Es scheint, dass das Gold dann das höchste spec. Gew. hat, wenn man es für sich allein im Graphittiegel schmilzt und zusammenpresst. Der Verfasser nimmt daher vorläufig 19,3336 als das spec. Gew. des Goldes bei 14° R. an.

Spec. Gew. des Silbers. Das gediegene Silber kann nicht zur Bestimmung des spec. Gew. dienen, weil es nie reines Silber ist. Das künstliche darf zu diesem Behufe nicht allein geschmolzen werden, weil es beim Erkalten spratzt und sich dadurch mehr oder weniger aufbläht. Aus diesem Grunde sind auch die von Brisson gemachten Bestimmungen zu niedrig. Bei den vom Verf. früher angestellten Versuchen wog derselbe den bei der Reduction von Chlorsilber erhaltenen Regulus, diese Form ist passend. Die Versuche mit drei verschiedenen Proben ergaben früher: I. 10,5041, II. 10,4991, III. 10,5036. Bei den neuen Versuchen wurde derselbe Regulus II. unter einer Kochsalzdecke im Thontiegel geschmolzen. Der erhaltene Regulus war oberhalb glatt, unterhalb gestrickt, und wurde daher hier abgefeilt. Das spec. Gew. fand sich übereinstimmend mit den früheren Versuchen = 10,5050 bei 14° R.

Spec. Gew. des pulverförmigen Goldes. Das Gold, was man aus verdünnten Lösungen durch Eisenvitriol fällt, erscheint unter starker Vergrösserung, seiner grossen Feinheit wegen, formlos. Aus concentrirten Lösungen fällt es in mikroskopischen Würfeln nieder. Durch Oxalsäure reducirtes Gold erscheint in deutlicheren Krystallen, sie sind Octaëder, häufig durch Näherung zweier paralleler Flächen verkürzt. Die Metallhaut, in welcher das Gold sich bei

dieser Reduction an die Gefässwände ablagert, besteht ganz aus solchen Krystallen. Die unten gegebenen Resultate zeigen ausserordentliche Abweichungen, die indessen nur in der Beschaffenheit des Niederschlags begründet sein können, weil verschiedene Proben desselben Niederschlags mit einander übereinstimmende Resultate gaben. Die höheren spec. Gew. fanden sich bei den feiner vertheilten Goldniederschlägen, je grösser die gefällten Goldtheilchen sind, desto mehr nimmt ihr spec. Gew. ab. Bei 14° R. wurde als spec. Gew. des mit Eisenvitriol gefällten Goldes gefunden: 19,7502; 19,7447; 19,8150; 20,6882; 20,2634. Ebenfalls bei 14° R. wog das mit Oxalsäure gefällte 19,4791.

Gefeiltes Gold gab bei 16,9° R. das niedrige spec. Gewicht 19,2178. Auch die vor dem Löthrohre von der Grösse der Stecknadelknöpfe geblasenen Kügelchen gaben nur 19,2721 bei 18,2° R.

Es hat keinen grossen Einfluss, ob die Oberfläche der Metalltheilchen zuvor getrocknet war, ehe man sie in das Wasser bringt; sie benetzt sich vollkommen, wenn man das Metall mit Wasser kocht. Der Niederschlag, der oben das spec. Gew. 19,5701 gegeben hatte, gab nach dem Trocknen und nachherigem Kochen mit Wasser 19,5622. Der getrocknete und unter dem Prägstock gepresste Niederschlag hatte nur das spec. Gew. von 18,0194.

Spec. Gew. des gepulverten Silbers. Das vom Verf. angewandte Silber wurde aus salpetersaurer Lösung durch Eisenvitriol gefällt. Der Niederschlag stellte mikroskopische Krystalle, die im Allgemeinen grösser als beim Gold waren, dar; diese Krystalle sind Octaëder mit abgestumpften Ecken. Sie lieferten bei 14° R. als spec. Gew. die Zahlen 10,5485; 10,6139. Auch hier kommt das erstere geringere spec. Gew. einem gröberen Niederschlage zu.

Spec. Gew. des pulverförmigen Platins. Das spec. Gewicht des pulverförmigen Platins wird von Playfair und Joule zu 17,890, das des eigentlichen Platinmohrs v. Liebig zu 17,572; 15,780; 16,319 angegeben. Von Mitscherlich durch Fällung von Platinchlorid mit kohlensaurem Natron und Zucker bereiteter Platinmohr, der sich unter der stärksten Vergrösserung formlos zeigte, hatte das hohe spec. Gew. von 26,1418 bei 14° R., während das des Blechs nach den verschiedenen vorhandenen Bestimmungen zwischen 21 und 22 liegt.

Spec. Gew. des natürl. schwefels. Baryts. Ein Krystall aus dem Amalienstollen zu Silbach in Westphalen, Querprisma d (Haüy) wog 4,4875; ein anderer Krystall, ebendaher, Querprisma d 4,4855; ein Krystall von Przibram, Querprisma d 4,4808; ein Krystall von Champeix in der Auvergne, Querprisma d 4,4798; mehrere Bruchstücke ebendaher 4,4808; das grösste der letzteren 4,4776 bei 14° R. Der Schwerspath von Silbach lieferte nach einer von Rammelsberg angestellten Analyse 99,40 reinen schwefelsauren Baryt u. 0,60 strontianhaltigen, und kann somit als reiner schwefels. Baryt angesehen werden.

Das spec. Gew. des pulverförmigen, d. i. des aus Chlor-

barium durch Schwefelsäure gefällten schwefelsauren Baryts, der aus mikroskopischen Prismen bestand, betrug bei 14° R. 4,5209 und 4,5350. Feinzerriebener natürlicher Schwerspath von Champeix zeigte ein spec. Gew. von 4,48447, von Dufton ein Gewicht von 4,8027. Beide Pulver erschienen unter dem Mikroskope noch grob im Vergleiche zu dem niedergeschlagenen Salze.

Folgerungen. 1) Die Bestimmungen des spec. Gew. von in feinvertheiltem Zustande durch Fällung erhaltenen Materien fallen immer höher aus, als wenn man grössere Krystalle oder derbe Massen wägt. 2) Im ersten der vorigen Fälle steigt das spec. Gewicht mit der grösseren Vertheilung oder der Feinheit des Niederschlags. Der Grund hiervon ist der, dass durch die mit der feineren Vertheilung wachsende Oberfläche der Körper mehr Wasser auf derselben verdichtet als auf einer kleineren, so wie man ein solches Verhalten der festen Körper zu Gasen kennt. Man wägt daher im Wasser nicht den Körper allein, sondern vielmehr mit einer Umgebung von dichterem Wasser zugleich, und erhält auf solche Weise für den Verlust in Wasser eine zu niedrige, und bei der Division derselben in das absolute Gewicht des Körpers eine zu hohe Zahl. Wenn auch das Wasser nur wenig compressibel ist, so muss man diesem Umstande das bedeutende Verdichtungsvermögen fein vertheilter Körper entgegenhalten, was gewiss bei den specifisch schwereren Körpern grösser ist, indem man sich daran erinnert, dass eine Buchsbaumkohle ihr 35faches Volum Kohlensäure absorbirt. Da wenigstens beim Golde und Silber die gefällten Metalle dieselbe Krystallform haben, wie die geschmolzenen, so kann das höhere spec. Gew. nicht der Materie des gefällten Metalls zukommen, und ist daher mehr in obigen Gründen zu suchen. Beim schwefelsauren Baryt ist das Resultat noch nicht völlig entscheidend, wenn schon auch hier der gefällte ein höheres spec. Gew. hat, weil man nicht erkennen konnte, ob die Krystalle des gefällten Salzes dieselbe Krystallform haben, wie der natürliche. Dass gefeiltes Gold und der gepulverte Schwerspath kein höheres spec. Gew. hatten, hat darin seinen Grund, dass man durch mechanische Mittel bei Weitem nicht die zu jener Wirkung erforderliche Feinheit hervorbrachte. Um den fehlerbedingenden Einfluss der Höhlungen, welche sich in natürlichen Mineralien finden, aufzuheben, ist es besonders durch Beudant gebräuchlich geworden, zu der Bestimmung des spec. Gew. der Minerale das Pulver derselben anzuwenden. Dieses kann nach den mitgetheilten Versuchen immer geschehen, da der Zustand gepulverter Materien von nur geringem Einflusse auf das spec. Gew. ist. Die Bestimmungen bei chemischen Niederschlägen, die fehlerhafte Resultate liefern, sind indessen, weil man oft auf keinem anderen Wege, als durch Fällung einer Auflösung, reine Substanzen erhalten kann, von solcher Bedeutung, dass es von Wichtigkeit wäre, eine genaue Methode zur Bestimmung ihres spec. Gewichtes zu ersinnen. (*Poggend. Ann. Bd. LXXIII. S.* 1—18.)

Kleinere Mittheilungen.

Ueber die Identität der Metacetonsäure mit der Butteressigsäure, von Dumas, Malaguti u. Leblanc. Nicklès hat kürzlich die Pseudoessigsäure von Nöllner einer genauen Untersuchung unterworfen und gezeigt, dass sie dieselbe Zusammensetzung hat, wie die von Gottlieb entdeckte Metacetonsäure. Nicklès unterscheidet jene Säure unter dem Namen Butteressigsäure, indem er einige bestimmte Verschiedenheiten zwischen ihr und der Metacetonsäure aufgefunden zu haben glaubt, die indessen nur darauf beruhen, dass die Eigenschaften der Metacetonsäure noch unvollständig bekannt sind. Bei der Vergleichung der Metacetonsäure, die die Verff. (wie früher Kolbe. D. Red.) aus dem metacetonsauren Kali, was sich bei Behandlung von Cyanäthyl mit Kali bildet, erhielten, mit der Butteressigsäure, die aus in Gährung gebrachtem weins. Kalk dargestellt wurde, zeigte es sich, dass beide Säuren identisch sind. Sie haben beide die Formel $C_6 H_6 O_4$, denselben Geruch, dasselbe Aussehen, und krystallisiren beide bei gewöhnlicher Temperatur in Blättchen, die denen der Essigsäure ähnlich sind. Beide lösen sich in jedem Verhältnisse in Wasser und schwimmen auf einer Lösung von Phosphorsäure oder Chlorcalcium in Form einer öligen Schicht. Beide sieden bei 140°. Ihre Salze verhalten sich ganz gleich, sie entwickeln bei der Destillation mit arseniger Säure einen alkarsinähnlichen Geruch. Die Silbersalze haben dasselbe Ansehen und eine gleiche Zusammensetzung. Ebenso verhält es sich mit ihren Barytsalzen. Eine von de la Prevostaye vorgenommene, in dem Originale angegebene Winkelmessung zeigt, dass der metacetonsaure Baryt in rechtwinkligen Prismen mit schiefen Endflächen krystallisirt. Die Winkel sind dieselben, welche Nicklès bei seinem butteressigsauren Baryt angegeben hat. Die Metacetonsäure verdient es ganz besonders, genauer studirt zu werden. Wenn man von der Ameisensäure an zu den eigentlichen fetten Säuren aufsteigt, so erscheint sie als die erste, in welcher sich der Charakter der fetten Säuren entwickelt. Aus ihrer wässrigen Lösung kann sie in Form einer öligen Schicht, die auf Wasser schwimmt, abgeschieden werden. Sie giebt mit den Alkalien Salze, die sich fettig anfühlen und den Seifen zu vergleichen sind. In Folge dieser Eigenschaften schlagen die Verff. für die Metacetonsäure den Namen Propionsäure vor. (*Compt. rend. T. XXV. p.* 781—784)

Ueber eine Verfälschung des salzs. Zinkoxyds, von Lassaigne. Der Verf. macht auf den schon oft besprochenen Gegenstand aufmerksam, dass man alle mit Arzneiwaaren handelnden Personen ebenso in amtliche Verpflichtung nehmen solle, wie es in der Pharmacie geschieht. Ein Pharmacent kaufte Chlorzink, was sich gleich durch seine Eigenschaften als verfälscht erwies. Eine Probe dieses Productes zeigte einen so bedeutenden Arsengehalt, dass derselbe nicht von einer blossen Verunreinigung des Zinks mit Arsen herrühren konnte. Eine Verfälschung der Art ist aber, welchen Gebrauch man auch vom Chlorzink macht, bedenklich genug, und man kann nicht genug darauf aufmerksam machen, dass man alle eingekauften Präparate, selbst die gewöhnlichsten, auf ihre Reinheit prüfen muss. (*Journ. de Chim. méd.* 3. *Sér.* 3. *p.* 662—664.)

Ueber den Einfluss des Salzes auf die Ernährung der Thiere, von Boussingault. Der Verf. hat die Centralbl. 1847. S. 330 u. 446 mitgetheilten, vergleichungsweise angestellten Versuche, bei welchen von 6 jungen Stieren 3 Futter mit Salz und 3 ohne Salz erhielten, fortgesetzt. Das Resultat, was sich

aus den während 13 Monaten gemachten Bestimmungen ergiebt, ist dasselbe, was sich bei den früheren Versuchen herausstellte. Das Salz befördert nicht die Zunahme an Fleisch bei den Thieren. Dagegen scheint es keinem Zweifel unterworfen zu sein, dass der Gesundheitszustand, das Aeussere der mit Kochsalz haltendem Futter ernährten Thiere besser ist als bei den Thieren, die kein Salz bekommen. Das Fell der ersteren zeigt einen gesunderen Haarwuchs und wird gewiss zu besserem Preise zu verkaufen sein als das von den letzteren. (*Compt. rend. T. XXV. p.* 730—733.)

Ueber den Arsen- und Kupfergehalt des Wildunger Sauerbrunens, von Fischer. Der aus dem Brunnenwasser sich absetzende Schlamm enthält nach Versuchen, die der Verf. darüber angestellt hat, Arsen, Kupfer und vielleicht auch Zinn. (*Arch. d. Pharm. Bd. LII. S.* 268.)

ANZEIGER.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld**.



Pharmaceutisches Central Blatt.

12. Februar 1848. № 7.

Redaction: Dr. W. Knop.

Ueber einige Platincyanverbindungen, von B. Quadrat.

Quadrat hat eine Reihe von Platincyanverbindungen untersucht. Das Kaliumplatincyanür (a), was man nach der Methode von Gmelin durch Glühen von Platinschwamm mit Blutlaugensalz erhält, hat die von Gmelin und Rammelsberg aufgestellte Formel $Pt\,K\,Cy_2 + 3\,HO$. Bringt man aber Platinchlorür, erhalten durch Erhitzen des Chlorids, mit Cyankalium zusammen, so haben die beim Abdampfen anschiessenden gelben schillernden Krystalle eine von dem Gmelin'schen Salze etwas abweichende Zusammensezzung. Dieses letztere Salz (b) lässt beim Kochen mit Schwefelsäure Platincyanür fallen, woraus man, wenn es in Cyankalium gelöst wird, dasselbe Salz (b) wieder erhält. Auch aus Platinchlorid und Cyankalium erhält man dieses letztere Salz. Bei 100° getrocknet behält es noch 1,95 p. c. Wasser. Im Ganzen enthält das Salz 15,98 p. c. Krystallwasser, oder 21 Atome, von denen bei 100° 14,03 p. c., oder 18 Atome, entweichen. Bei der Analyse, deren auf wasserfreie Substanz reducirte Resultate in Folgendem aufgeführt sind, wurde das Platin nach der Zerlegung des Salzes durch Schwefelsäure und Glühen, und dem Auswaschen des entstandenen schwefelsauren Kali's, das Cyan und der Wassergehalt des bei 100° getrockneten Salzes aus dem durch eine Elementaranalyse gefundenen Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt.

	I.	II.	III.				
Pt	48,77	47,89	48,49	5	=	6165,0	48,63
K	23,12	23,26	—	6	=	2933,4	23,18
Cy	27,69	—	—	11	=	3575,0	28,19
	99,58					12673,4	100,00.

Dieses Salz schiesst in dünnen, langen, vierseitigen Prismen an, die bei durchfallendem Lichte gelb, in auffallendem blau erscheinen (das eigentliche Gmelin'sche Salz hat mehr einen Stich ins Grüne). Es verwittert leicht an der Luft und färbt sich nach und nach rosenroth, dieses findet auch dann noch statt, wenn man das Salz zuvor bei 100° getrocknet hat. Es löst sich in Alkohol und Aether, doch nicht so leicht wie in Wasser. Concentrirte Schwefelsäure scheidet bei Siedehitze gelbes Platincyanür aus, was immer noch schwefelsaures Kali enthält und sich durch Auswaschen nicht entfernen lässt. Mit Quecksilberoxydul- und -Oxydsalzen erhält man weisse Niederschläge. Bei ersterem Reagens entsteht, wenn es im Ueberschusse angewandt wird, ein smalteblauer Niederschlag. Ein Theil Salz ist in drei Gewichtstheilen Wasser von 16° löslich.

Natriumplatincyanür. $Na_6\ Pt_5\ Cy_{11} + 28\ HO$. Die Auflösung des vorigen Kalisalzes giebt mit verdünnten Lösungen von Kupfervitriol einen in Säuren unlöslichen Niederschlag von Platincyankupfer. Kocht man diesen Niederschlag mit kohlensaurem Natron, so scheidet sich Kupferoxyd ab und in der Flüssigkeit findet man Platincyannatrium, was beim Abdampfen derselben in grossen Krystallen anschiesst. Es ist gut, den Kupferniederschlag im Ueberschusse anzuwenden, da man das Salz dadurch leichter rein von kohlensaurem Natron erhält. Das Natriumplatinchlorid bildet grosse farblose Krystalle, die mit denen des kohlensauren Natrons isomorph sind. Es verliert bei 100° 19,35 p. c., oder 21 At., und ausserdem bei 120° noch 2,21 p. c., oder noch 7 Atome Wasser. Sein Wassergehalt ist daher im Ganzen 21,56 p. c., oder = 28 Atomen. Seine Reactionen stimmen mit denen des Kalisalzes überein. Die Analyse des Salzes ergab:

Pt	53,72	5	=	6165	53,68
Na	14,76	6	=	1747	15,18
Cy	31,52	11	=	3575	31,14
	100,00			11487	100,00.

Ammoniumplatincyanür, $(N\ H_4)_6\ Pt_5\ Cy_{11}$ (bei 100°), erhält man sehr leicht, wenn man Platincyankalium mit schwefelsaurem Ammoniak zusammenbringt. Man dampft zur Trockne und zieht den Rückstand mit Weingeist aus, wobei sich das Salz auflöst, während schwefelsaures Kali und Ammoniak zurückbleiben. Beim Abdampfen der alkoholischen Lösung erhält man feine nadelförmige Krystalle von citronengelber Farbe, die starken Diamantglanz haben und ins Lavendelblaue, Violette und Rosenrothe sich neigen. Die Krystalle sind im Wasser leicht löslich, werden beim Trocknen braun, ohne Zersetzung zu erleiden, und geben eine farblose Lö-

sung. Die folgenden Resultate stimmen am nächsten mit der oben angenommenen Formel. Ammoniak und Cyan wurden aus dem bei der Verbrennung erhaltenen Wasserstoffe und Kohlenstoffe berechnet.

Pt	56,21	5	—	6165	55,6
NH_4	11,68	6	—	1350	12,2
Cy	32,11	11	—	3575	32,2
	100,00			11090	100,0.

Bariumplatincyanür, $Ba_6 Pt_5 Cy_{11} + 22$ HO, wird wie die Natriumverbindung dargestellt, indem man statt des Natrons Aetzbaryt anwendet. Den überschüssigen Baryt entfernt man durch Kohlensäure, dampft ab und erhält das Salz in luftbeständigen, 2 Linien langen, ½ Linie breiten Krystallen. Sie sind nach Hauer rhombische Prismen von 100 u. 80°. Die Seitenflächen schillern ausgezeichnet blau, sind an und für sich blassgelb und erscheinen in gewissen Richtungen in durchfallendem Lichte grün. Ein Theil Salz löst sich in 33 Th. Wasser von 16°. Es wird beim Erhitzen erst weiss, später bräunlich. Bei 100° verliert das Salz 7,73 p. c., oder 12 At. Krystallwasser, bei 140° nochmals 6,98 p. c. — 10 At., im Ganzen daher 22 At., die 14,82 p. c. Totalverlust erfordern. Die Analyse, bei welcher das Platin nach Erhitzen des Salzes mit Salpetersäure, der Bariumgehalt in Form von schwefelsaurem Baryt und das Cyan durch den Verlust bestimmt wurde, ergab:

Pt	41,1	5	—	6165,0	41,4
Ba	34,5	6	—	5128,8	34,5
Cy	24,4	11	—	3575,0	24,1
	100,0			14868,8	100,0.

Auf dieselbe Weise erhält man die dem vorigen Salze entsprechende Strontianverbindung.

Calciumplatincyanür, $Ca_6 Pt_5 Cy_{11} + 27$ HO, mit Aetzkalk, übrigens wie die Barytverbindung dargestellt, bildet gelbgrüne, in Wasser leichtlösliche Schuppen, die beim Erhitzen auf 100° ihr Krystallwasser verlieren. Das Salz wird dabei anfangs rosenroth, dann röthlich weiss, endlich ganz weiss. Es enthält 20,44 p. c., oder 27 At. Krystallwasser. Zur Bestimmung des Platins wurde das Salz nach einem Zusatze von Salpetersäure verbrannt. Der Kalk wurde als oxalsaurer, das Cyan durch den Verlust bestimmt. Die Analyse ergab:

Pt	54,7	5	54,8
Ca	13,0	6	13,4
Cy	32,3	11	31,8
	100,0		100,0.

Magnesiumplatincyanür a, $Mg_6 Pt_5 Cy_{11} + 19$ HO, erhält man durch Wechselzersetzung des Bariumplatincyanürs mit schwefelsaurer Magnesia. Man dampft nach der Absonderung des schwefelsauren Baryts zur Trockne und zieht den Rückstand mit Weingeist aus, wobei sich das Salz mit Hinterlassung von schwefel-

saurer Talkerde löst. Beim langsamen Abdunsten des Weingeistes erhält man sehr vollkommene Krystalle. Noch leichter erhält man es durch Vermischen der Lösungen vom Kalisalz und der vom Bittersalz, Abdampfen zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit Aetherweingeist. Beim Verdampfen der erhaltenen Lösung des Salzes in letzterer Flüssigkeit schiesst es in Krystallen an. Diese sind quadratische Prismen, einige mit einer diagonalen Pyramide combinirt, deren Axenkante fast 126°, 21', deren Kanten der Basis fast 79°, 18' betragen. Die Krystallgruppen spielen in durchfallendem Lichte mit carminrothen, in auffallendem mit grünen und blauen Metallfarben. Einige Tropfen der Salzlösung auf einem Uhrglase zur Trockne verdunstet, geben einen grünen, metallisch glänzenden Ueberzug, der beim Durchsehen roth erscheint. Bei 35° nehmen die Krystalle ohne Aenderung ihrer Form eine blassgelbe, bei 100° eine weisse Farbe an. Beim Anfeuchten nimmt die Oberfläche wieder Metallglanz an. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser. Ein Theil trocknes krystallisirtes Salz ist in 3,4 Th. Wasser von 16° löslich. Bei 100° verliert das Salz 18,69 p. c. oder 11 At. Wasser, enthält in diesem Zustande aber, wie sich aus der Elementaranalyse ergab, noch 8 At. Wasser. Die Bittererde wurde als phosphorsaure Ammoniaktalkerde, das Platin nach Zersetzung des Salzes mit Salpetersäure und nachherigem Glühen, das Cyan aus dem bei der Elementaranalyse gefundenen Kohlenstoffe bestimmt. Der hierbei im bei 100° getrockneten Salze noch gefundene Wasserstoffgehalt entspricht 14,57 p. c. Wasser. Auf wasserfreies Salz berechnet sind die Resultate:

Pt	57,8	5	57,8
Mg	8,7	6	8,8
Cy	33,2	11	33,4
	99,7		100,0.

Aluminiumplatincyanür erhält man durch Vermischen der Lösung von schwefelsaurer Thonerde und der von Kaliumplatincyanür und Ausziehen des beim Abdunsten hinterbleibenden trocknen Rückstandes mit starkem Weingeist. Das Salz kann aus dieser Lösung krystallisirt erhalten werden. Die Krystalle sind gelb, zerfliessen rasch und nehmen dabei eine grüne Farbe an. Bei 100° werden sie rothbraun, höher erhitzt verbrennen sie wie Zunder.

Kupferplatincyanür, $Cu_6 Pt_5 Cy_{11}$ (bei 140°), fällt bei Zusatz einer Lösung von Kupfervitriol zur Lösung von Kaliumplatincyanür als lichtgrüner, in verdünnter Salpetersäure und concentrirter Salzsäure unlöslicher Niederschlag, der sich leicht auswaschen lässt und beim Trocknen dunkelgrün wird. Alkalien scheiden Kupfer aus und treten an dessen Stelle in die Zusammensetzung ein. Bei der Analyse wurde das bei 140° getrocknete Salz angewandt und durch Glühen mit Schwefelsäure zerlegt, worauf man es mit Wasser auskochte. Das Platin wurde durch Abfiltriren gewonnen, das Cyan durch den Verlust bestimmt. Die Resultate sind:

Pt	50,7	5	—	6165	50,8
Cu	19,4	6	—	2376	19,6
Cy	29,9	11	—	3575	29,6
	100,0			12116	100,0.

Digerirt man dieses Salz mit Ammoniak, so erhält man beim Abdunsten der Lösung blaue, in Wasser leicht lösliche Nadeln, die auch in Weingeist und Aether löslich sind. Sie verlieren an der Luft Ammoniak und Wasser und verwandeln sich dadurch wieder in Platincyankupfer. Säuren scheiden daraus unverändertes Platincyankupfer ab. In folgender Analyse ist das Cyan aus dem Kohlenstoffgehalte, der bei der Elementaranalyse gefunden wurde, bestimmt.

Pt	43,90	1	—	1233,0	43,75
Cu	13,55	1	—	396,0	14.06
NH_3	14,31	2	—	425,0	15,08
Cy	23,90	2	—	650,0	23,07
HO	4,56	1	—	112,5	4,04
	99,22			2816,5	100,00.

Quecksilberplatincyanür. Kaliumplatincyanür giebt mit Sublimatlösung einen weissen Niederschlag, der in Wasser und Salpetersäure unlöslich ist, und in Salzsäure zu einer klaren Flüssigkeit gelöst wird. Wendet man statt der Sublimatlösung salpetersaures Quecksilberoxydul an, so erhält man beim ersten Tropfen der Quecksilbersalzlösung einen weissen, bei ferneren einen gelben, später grünen, endlich blauen Niederschlag. In Wasser, was freie Salpetersäure enthält, ist der blaue Körper unlöslich. In heissem Wasser geht die blaue Färbung durch Grün, Gelb und Weiss zurück, und man kann zuletzt salpetersaures Quecksilberoxydul im Wasser nachweisen. Dieselbe Zersetzung tritt nach und nach beim Waschen mit kaltem Wasser ein. Der durch Auswaschen weiss gewordene Niederschlag nimmt beim Uebergiessen mit salpetersaurem Quecksilberoxydul wieder die blaue Farbe an. Ebenso verhält sich der mit Sublimatlösung erhaltene weisse Niederschlag, er wird beim Uebergiessen mit salpetersaurem Quecksilberoxydul ebenfalls blau. Diese Verbindungen konnten indessen nicht quantitativ genau bestimmt werden, da sie sich beim Trocknen zersetzten. Nach einigen Reactionen scheint indessen der weisse Niederschlag eine der Kaliumverbindung ähnliche Zusammensetzung zu haben, der blaue scheint eine Verbindung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Platincyanquecksilber zu sein.

Ausser den bisher beschriebenen Salzen wurden noch erhalten, indem man Kaliumplatincyanür zusammenbrachte mit essigsaurem Blei: das Bleisalz als gelblichweisser Niederschlag; mit Eisenchlorid: das Eisensalz in fleischfarbenen Flocken, die beim Trocknen bräunlich wurden; mit salpetersaurem Silber: das Silbersalz in Flocken, als weisser, im Lichte sich nicht schwärzender Niederschlag.

Platincyanwasserstoff, Pt H Cy_2, wurde durch Zerlegen des Kupferplatincyanürs mit Schwefelwasserstoff erhalten. Hierbei entwickelt sich Blausäure. Man dampft die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit rasch zur Trockne und zieht den Rückstand mit einem Gemische von Weingeist und Aether aus. Die Säure krystallisirt in blauschwarzen, krystallwasserhaltigen Prismen, die einen gelbrothen Metallglanz haben. Sie ziehen an feuchter Luft sehr bald Wasser an und zerfliessen. Die Alkohollösung hinterlässt auf Glas nach dem Erhitzen einen Platinspiegel. Mischt man eine wässrige Lösung mit Salpetersäure, so erhält man nachher farblose lange Krystallnadeln. Die Säure wird bei 100° gelb, dann rothgelb, endlich weiss, und erleidet selbst bei 140° noch keine Zersetzung. Die Analyse, bei welcher das Platin durch Erhitzen der Säure mit Salpetersäure, der Wasserstoff und Kohlenstoff durch eine Verbrennung mit Kupferoxyd bestimmt wurde, ergab:

Pt	65,04	1	—	1233,0	65,07
H	0,62	1	—	12,5	0,63
Cy	34,14	2	—	650,0	34,30
	100,00			1895,5	100,00.

Die Säure absorbirt Ammoniak, bildet mit kohlensauren Alkalien Platincyanmetalle, unter Austreiben der Kohlensäure, und wird durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Platincyanür und Blausäure zersetzt.

Magnesiumplatincyanür b. Mg Pt Cy_2 (wasserfrei angenommen). Durch Sättigung der Platincyanürblausäure mit kohlens. Magnesia wurde nun auch die einfache Verbindung Pt Mg Cy_2 erhalten. Sie hat fast dasselbe Aussehen und dieselbe Krystallform, wie das oben beschriebene Salz a. Sie ist in Wasser leicht löslich. Auf 100° erhitzt werden die Krystalle derselben rothbraun. Bei 140° behält es noch 12,19 p. c. Krystallwasser. Die Analyse des Salzes ergab, nach Abzug des durch eine Elementaranalyse bestimmten Wassergehaltes:

Pt	59,68	1	=	1233,0	60,40
Mg	8,03	1	=	157,7	7,74
Cy	32,29	2	=	650,0	31,86
	100,00			2040,7	100,00.

Da man bei allen diesen Verbindungen das Platin, bevor dieselben nicht zersetzt sind, nicht durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisen kann, so nimmt der Verf. ein Platincyan = Pt + Cy_2 als Radical = Cpty. an. Die Verbindungen erhalten daher folgende Formeln: Platincyan = Cpty. Platincyanwasserstoff = Cpty. + H. Gmelin'sches Salz a. = Cpty. K. Magnesiasalz b. = Cpty. Mg. Kupferammoniaksalz = Cpty + Cu + 2 NH_3. Die übrigen vorhin beschriebenen Salze haben die Formel: 5 (Cpty. + R) + Cy R + x HO. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII. S.* 164—193.)

Ueber die Verbindungen des Bleioxyds mit Phosphorsäure, von W. Heintz.

Wenn man aus Flüssigkeiten, die Chlorverbindungen enthalten, phosphorsaures Bleioxyd fällt, so enthält dasselbe immer Chlor, was sich nicht durch Auswaschen entfernen lässt. Giesst man eine kochende Lösung von Chlorblei in eine ebenfalls kochende Lösung von phosphorsaurem Natron, mit der Vorsicht, dass in letzterer noch phosphorsaures Natron überschüssig bleibt, und kocht man nachher noch einige Zeit, so ist der Niederschlag $3\,PO_5\,(PbO)_3 + Cl\,Pb + HO$. Er wird mit kochendem Wasser ausgewaschen, worin er unlöslich ist. Bei der Behandlung mit concentrirter Salpetersäure verwandelt er sich in das schwerlösliche Doppelsalz von salpetersaurem Bleioxyd mit phosphorsaurem Bleioxyd. In verdünnter Salpetersäure löst er sich leicht auf. Beim Glühen im Glasröhrchen entweicht etwas Chlorblei und das Wasser, was im Salze enthalten ist. In der inneren Löthrohrflamme giebt die Verbindung einen gelben Beschlag von Bleioxyd, auch zeigt sie nach der Behandlung vor dem Löthrohre die bekannte Erscheinung des Krystallisirens und Erglühens.

Bei der Analyse des chlorbleihaltigen Niederschlags wurden erhalten:

	I.	II.	III.		
Pb	74,30	75,00	76,21	10	75,80
Cl	2,75	2,64	2,72	1	2,59
PO_5	15,57	15,41	15,41	3	15,68
O }	7,38	6,95	5,66	9	5,27
HO }				1	6,66
	100,00	100,00	100,00		100,00.

Giesst man umgekehrt in die Lösung von Chlorblei eine zur Ausfällung des Blei's ungenügende Menge der Lösung von phosphorsaurem Natron, so erhält man eine der vorigen durchaus ähnliche, aber anders zusammengesetzte Verbindung. Sie muss, wenn man sie rein erhalten will, ausgekocht und mit heissem Wasser ausgewaschen werden. Sie enthält kein Wasser, wird beim Erhitzen, bevor sie schmilzt, gelb, während die vorige dabei ihre Farbe nicht ändert, und lässt dabei viel Chlorbei entweichen. Nach anhaltendem heftigem Glühen, und nachdem sie eine gewisse Menge Chlorblei abgegeben hat, wird sie in der Hitze nicht mehr gelb. Sie enthält dann aber noch viel Chlorblei, und ist daher, wie es scheint, in die vorige Verbindung verwandelt. Vor dem Löthrohre verhält sie sich der ersteren ganz gleich. Der nachstehenden Analyse zu Folge hat sie die Zusammensetzung: $2\,PO_5\,(PbO)_3 + Cl\,Pb$.

	I.	II.	III.	IV.		
Pb	74,55	74,76	75,30	76,76	7	76,22
Cl	3,41	3,67	3,54	3,61	1	3,72
O	7,24	6,48	6,02	4,52	6	5,05
PO_5	14,80	15,09	15,14	15,11	2	15,01
	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00.

Die Neigung des phosphorsauren Bleioxyds, sich mit Chlorblei zu verbinden, ist in Bezug auf das Mineral 3 PO_5 $(PbO)_3$ + Cl Pb von besonderem Interesse, indem beide oben angeführte Niederschläge nach dem Glühen dieselbe Zusammensetzung annehmen.

Mischt man die verdünnten Lösungen von salpetersaurem Bleioxyd und phosphorsaurem Natron mit einander, in welcher Weise man will, so ist der entstehende Niederschlag unter allen Umständen frei von salpetersaurem Salze, sobald nur die Flüssigkeit keine concentrirte Salpetersäure enthält. In letzterem Falle entsteht die nach Berzelius bekannte Verbindung von salpetersaurem und phosphorsaurem Bleioxyd. Bei der Analyse der erhaltenen Niederschläge wurden zwar keine constanten Resultate erhalten, allein es lag dieser Umstand nicht in einer Beimischung von salpetersaurem Salze, sondern darin begründet, dass derselbe stets ein Gemenge von zwei verschiedenen phosphorsauren Bleioxydsalzen war. Das eine davon ist das Bleisalz aus 1 At. Säure und 3 Basis; das andere das aus 1 At. Säure und 2 Basis und 1 At. Wasser. Je grösser der Ueberschuss an phosphorsaurem Natron ist, desto mehr ist von ersterem Salze in dem Niederschlage enthalten. Die Analysen der Niederschläge, die auf verschiedene Weise beim Vermischen von salpetersaurem Bleioxyd mit phosphorsaurem Natron erhalten wurden, zeigen, dass die Summe des Sauerstoffgehaltes im Wasser und Bleioxyd zusammen $^3/_5$ von dem der Säure ausmachen, aus welchem Verhalten der obige Schluss gezogen wurde. Die erhaltenen Zahlen sind:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
PbO	74,72	75,63	81,87	81,26	80,24	80,45
HO	2,71	2,47	0,40	0,43	0,89	0,78
PO_5	22,57	21,90	17,73	18,11	18,97	18,95
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Man kann das Salz, was auf 1 At. Säure 2 At. Bleioxyd enthält, und in vorigen Niederschlägen nur einen Gemengtheil ausmacht, rein erhalten, wenn man eine kochende Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd durch reine Phosphorsäure fällt. Es entsteht dabei ein glänzend weisser krystallinischer Niederschlag, der sich leicht mit Wasser auswaschen lässt. Unter dem Mikroskope zeigte er sich aus kleinen dünnen Krystallblättchen bestehend. Beim Glühen bleibt dieses Salz vollkommen weiss, es giebt Wasser ab und wandelt sich in pyrophosphorsaures Bleioxyd um. Es schmilzt vor dem Löthrohre, krystallisirt aber beim Erkalten nicht so vollkommen, wie die vorher angeführten Verbindungen, und erstarrt ohne Feuererscheinung. Die Analyse führte, wie nachstehende Zahlen zeigen, zu der Formel: 2 PbO + HO + PO_5.

	I.	II.	III.		
PbO	73,58	73,48	73,43	2	73,51
PO_5	23,57	23,54	23,74	1	23,52
HO	3,01	2,98	2,83	1	2,97
	100,16	100,00	100,00		100,00.

Fällt man eine grosse Menge essigsauren Bleioxyds mit einer zur Ausfällung des Blei's ungenügenden Menge von phosphorsaurem Natron, so entsteht ein weisser formloser Niederschlag, der, bei 130° getrocknet, bei nachherigem Glühen noch etwas an Gewicht verlor. Die geglühte Masse bestand aus dem Salze Pb_3PO_8, wie die folgende Analyse zeigt:

PbO	82,99	3	82,42
PO_5	17,01	1	17,58
	100,00		100,00.

Dieselbe Zusammetzung nimmt der Niederschlag $2\,PbO + HO + PO_5$ an, wenn man ihn anhaltend mit Ammoniak digerirt. Die Analyse des geglühten Salzes lieferte:

	I.	II.		
PbO	82,73	82,90	3	82,42
PO_5	17,27	17,10	1	17,58
	100,00	100,00		100,00.

Auch der Niederschlag, den man durch Fällen einer heissen Chlorbleilösung durch die von saurem phosphorsaurem Natron erhält, ist nach dem Verf. nicht frei von Chlor. Dieser Niederschlag lässt sich durch kochendes Wasser leicht auswaschen, so dass er keine Spur Salzsäure mehr an das Waschwasser abgiebt, röthet in feuchtem Zustande Lackmus, giebt aber in Salzsäure gelöst mit Silberlösung einen Niederschlag von Chlorsilber. Er schmilzt ohne sich zuvor merklich gelb zu färben und giebt dabei etwas Wasser ab. Vor dem Löthrohre schmilzt er, ohne nachher zu krystallisiren. Er hat die Zusammensetzung: 19,56 p. c. Phosphorsäure, 1,73 p. c. Chlor, 72,41 p. c. Blei, 6,39 p. c. Wasser u. Sauerstoff, welche Zusammensetzung keiner einfachen Formel entspricht; er scheint ein Gemenge der Verbindung von der Formel $2\,(3\,PbO + PO_5) + Pb\,Cl$ mit dem phosphorsauren Bleioxyde zu sein, was auf 1 At. Säure 2 At. der Basis enthält. Diejenige Menge der chlorhaltigen Verbindung, welche 1,73 p. c. Chlor entspricht, würde bestehen aus 6,98 Th. Phosphorsäure, 35,42 Th. Blei und 2,35 Th. Sauerstoff. Zieht man diese Zahlen von den oben angeführten ab, so erhält man als Reste 12,58 Th. Phosphorsäure, 36,99 Th. Blei und 3,95 Sauertoff und Wasser, welche Zahlen einer Zusammensetzung nach der Formel $2\,PbO + HO + PO_5$ fast entsprechen, wie folgende Uebersicht zeigt:

PbO	74,45	2	73,51
PO_5	23,51	1	23,52
HO	2,04	1	2,97
	100,00		100,00.

(Poggend. Ann. Bd. LXXIII. S. 119—135.)

Ueber die Dichtigkeit des Schwefels in verschiedenen Zuständen, von Ch. Deville.

Spec. Gewicht des natürlichen Schwefels. Zu den nächst folgenden Bestimmungen dienten: 1) drei schöne sicilianische Schwefelkrystalle (Rhombenoctaëder). Die gefundenen Zahlen sind, wie bei allen folgenden Bestimmungen, auf Wasser von der grössten Dichtigkeit reducirt. Es wurden gefunden 2,0684; 2,0691; 2,0740; im Mittel 2,0705; 2) in kleinen Krystallen von derselben Form ausgebildeter Schwefel von Guadeloupe. Ihr spec. Gewicht war = 2,0630, doch liegt der Umstand, dass dieses Gewicht niedriger ausfiel, wohl blos darin, dass sich die Krystalle schwer mit Wasser benetzten; 3) gemeiner sicilianischer Schwefel. Wiewohl dieser Schwefel äusserlich keine krystallinische Gestaltung zeigt, befindet er sich dennoch in demselben Molecularzustande, wie der krystallisirte. Sein spec. Gew. beträgt nämlich 2,0707; 4) amorpher Schwefel von Guadeloupe. Dieser letztere war der einzige unter den verschiedenen natürlichen Schwefelarten, welcher ein merklich niedrigeres Gewicht hatte. Das Mittel aus sechs Wägungen betrug 2,0394. Bei der Digestion mit Aether verliert er etwa $^1/_{200}$ seines Gewichtes an bituminösem Oele. Die Erniedrigung seines spec. Gewichtes rührt indessen nicht von dieser Beimischung her, da nach der Behandlung mit Aether fast dieselben Zahlen erhalten wurden.

Spec. Gewicht des künstlich kryst. Schwefels. Der aus Schwefelkohlenstoff in Rhombenoctaëdern krystallisirte Schwefel zeigte ein spec. Gewicht von 2,0631. Diese Erniedrigung im Vergleich zum spec. Gewicht des natürlichen liegt darin, dass er sich in Folge eines Rückhaltes vom Lösungsmittel mit Wasser, selbst nachdem er mit Aether behandelt war, nur unvollkommen benetzte.

Spec. Gew. des geschmolzenen Schwefels. Bekanntlich verliert der Schwefel, der nach dem Schmelzen in prismatischen Krystallen des zwei- und eingliedrigen Systems erhalten wird, bald seine Durchsichtigkeit. Man schreibt diese Umänderung des Aggregatzustandes dem Umstande zu, dass der Schwefel aus dieser letzteren Krystallform in die des natürlichen nach und nach übergehe. Folgende Zahlen zeigen die allmäligen Gewichtszunahmen eines Schwefels, der am 26. Apr. 1845, gleich nachdem er erkaltet war, zuerst gewogen wurde und das spec. Gew. 1,9578 hatte: er wog nach 3 St. 2,0022, und nach Verlauf von jedesmal 24 Stunden zwischen je zwei aufeinander folgenden Wägungen 2,0055; 2,0131; 2,0192; 2,0307; nach Verlauf von 48 Stunden seit dieser letzten Wägung 2,0348; nach Verlauf eines Jahres, von der letzten Wägung an gerechnet, 2,0453. Am 9. Juni 1846 hatte er das spec. Gew. = 2,0440, und am 4. Dec. 1847 wog er 2,0498. Die Umsetzung geht daher, wenn sie überhaupt statt hat, sehr langsam vor sich. Eine im Januar 1839 geschmolzene Schwefelprobe hatte im Januar 1847 nur eine Dichte = 2,0508.

Spec. Gewicht des weichen Schwefels. Die Umänderung des Aggregatzustandes im weichen Schwefel geht viel vollkommener vor sich, als im krystallisirten. Zwei verschiedene Proben, die eine von weichem rothen, die andere von weichem gelben Schwefel, die am 22. Dec. 1846 dargestellt wurden und im Verlaufe längerer Zeit wiederholt gewogen wurden, zeigten die folgenden Gewichtszunahmen seit der ersten Wägung. Der gelbe Schwefel wog 3 Stunden nach der Schmelzung 1,9277; nach einem Tage 1,9364; nach 2 Tagen 1,9500; nach 10 Tagen 2,0092; nach 20 Tagen 2,0355; nach 30 Tagen 2,0459; nach 2 Monaten 2,0472; nach 11 Monaten 2,0613. Der rothe Schwefel wog nach ganz denselben einzelnen Zeitverläufen seit der ersten Schmelzung, nämlich zuerst nach 3 Stunden 1,9191, nach einem Tage 1,9414; dann: 1,9599; 2,0098; 2,0257; 2,0312; 2,0359; nach 11 Monaten 2,0510. Diese Aenderungen in den spec. Gewichten zeigen Unregelmässigkeiten. Die Zunahme derselben ist Anfangs beim rothen Schwefel rasch, dann plötzlich verlangsamt. Der rothe hat ein geringeres spec. Gewicht als der gelbe. Die letzten Wägungen weichen bei beiden Arten um ein nur Geringes von den ersten Wägungen ab. Ein im Jan. 1846 geschmolzener weicher Schwefel hatte im Jan. 1847 ein spec. Gew. = 2,0633. Beim weichen Schwefel scheint daher die Umsetzung des Schwefels aus dem zwei- und eingliedrigen Systeme in das zwei- und zweigliedrige vollständig zu sein. (*Compt. rend. T. XXV. p.* 857—859.)

Ueber die Darstellung der Baldriansäure, von Thirault.

Seitdem die Baldriansäure als Arzneimittel in Anwendung gekommen ist, hat man sehr verschiedene Vorschriften zu ihrer Darstellung aus der Baldrianwurzel gegeben. Der Verf. war seit längerer Zeit in Derosne's Laboratorium damit beschäftigt, diese Säure im Grossen darzustellen und theilt seine dabei gemachten Erfahrungen in Folgendem mit. Zu der Zeit, wo Devay die Baldriansäure in Frankreich in Aufnahme brachte, waren über deren Gewinnung aus der Baldrianwurzel nur die Arbeiten von Pentz, Grot und Trommsdorff vorhanden. Derzeit nahm man an, dass diese Säure in der Wurzel fertig gebildet und frei vorhanden sei. Die geringen Mengen indessen, die man durch einfache Destillation der Wurzel erhielt, führten dann nach Rabourdin dahin, die etwa an Basen gebundene Säure durch Zusatz einer Säure frei zu machen, daher denn der Zusatz von Schwefelsäure bei der Destillation. Eine früher von Dumas ausgesprochene und später von Soubeiran in Erinnerung gebrachte Meinung, dass die Säure vielleicht in der Wurzel nicht völlig präexistire, dass sie vielmehr erst durch Oxydation des Baldrianöles entstehe, hatte eine Reihe von Versuchen zur Folge, und die von Cozzi und vom Verfasser erhaltenen Resultate stimmten für ein solches Verhalten. Baldrianwasser, was mit Baryt gesättigt

wurde, nahm nach Verlauf einiger Tage von Neuem saure Reaction an. Nach erneuter Sättigung trat dasselbe ein und berechtigte zu dem Schlusse, dass die Säure sich durch Oxydation des Oels bilde. Eben dafür sprach der Umstand, dass man die Wurzel nie an Säure erschöpfen konnte, bei erneuter Destillation erhält man neue Mengen derselben, und zwar stets im umgekehrten Verhältnisse zur Menge an Oel. Ausserdem bei langsamer Destillation mehr Säure, bei rascher mehr Oel. Es ist angegeben, dass das Baldrianöl, ebenso wie das Kartoffelfuselöl, bei Gegenwart von Alkalien Baldriansäure bilde. Zur Prüfung dieser Angaben, und überhaupt der Producte, die bei dieser Reaction auftreten, stellte der Verf. folgende Versuche an.

1) Säurefreies Baldrianöl wurde mit destillirtem Wasser gemischt, das Gemisch in 2 Theile getheilt, die eine Hälfte in eine Flasche eingeschlossen, die andere offen dem Zutritte der Luft ausgesetzt. 2) Eine Quantität Baldrianöl wurde mit Kalikalk gemischt. Die eine Hälfte wurde wie vorhin verschlossen, die andere am Luftzutritte aufbewahrt. 3) Machte man ein Gemisch von 6 Th. Baldrianöl mit 3 Th. Kalilauge, welche aus gleichen Gewichtstheilen Wasser und Kali bestand, und bewahrte die eine Hälfte in einem verschlossenen Gefässe, die andere offen auf. Die Resultate waren folgende:

Die dem Luftzutritte ausgesetzte Portion von Versuch 1 war nach 2 Monaten merklich sauer geworden. Bei Versuch 2 hatten die beiden Abtheilungen Oel in Berührung mit Kalikalk keine Spur Säure gebildet. Bei Versuch 3 nahm das Gemisch unmittelbar nach seiner Bereitung eine Honigconsistenz, wie bei einer Verseifung, und dunkelrothe Farbe an. Bonaster hat schon 1828 ein solches Verhalten als allgemein für ätherische Oele und auch besonders für Baldrianöl angegeben; er wandte Natronlauge bei der Behandlung derselben an und fand, dass sich das Oel nur theilweise damit verband. Der Verf. wiederholte den Versuch und erhielt mit Natron zwar ein ganz homogenes Gemisch, doch kann man es nicht eine Verbindung nennen, denn bei Zusatz von Wasser scheidet sich das Oel wieder aus, und die wässrige Lösung enthält keine Spur von Baldriansäure. Dasselbe Resultat ergab nun auch die in verschlossenen Gefässen aufbewahrte Portion von Versuch 3. Die am Luftzutritte aufbewahrte Hälfte desselben Versuchs entfärbte sich dagegen immer mehr, und in demselben Maasse konnte man Baldriansäure in der Flüssigkeit nachweisen. Nach Verlauf von 12 Monaten war die Entfärbung vollkommen, das Oel vollständig in Säure umgewandelt und die Flüssigkeit voller kleiner Krystalle von baldriansaurem Kali. Man darf daher den Schluss ziehen, dass die Baldriansäure in der Wurzel nicht präexistirt, dass sie vielmehr erst durch Oxydation aus dem Oele entsteht, und dass diese Umbildung bei Gegenwart von Alkalien und Wasser leichter vor sich geht. Das Alkali hat keine directe Wirkung auf das Oel, es bildet nur ein Gemisch damit. Auch ist das Baldrianöl nicht ein Gemisch verschiedener Substanzen, es verwandelt sich nicht blos theilweise, sondern mit der Zeit völlig in Baldriansäure. Die Zusammensetzung des Baldrianöls ist nach

Ettling $C_{10} H_9 O_3 + HO$. Man hat daher $C_{10} H_{10} O_2 + 2 O = C_{10} H_9 O_3, HO$.

Smith hat ein Verfahren zur Darstellung der Baldriansäure angegeben, wobei als Base kohlens. Alkali angewandt wird. Im Zusammenhange mit obigen Resultaten ist dieses Verfahren im Allgemeinen rationell, doch verfährt man besser, wenn man die Wurzel mit Wasser und Zusatz eines kaustischen Alkali's kocht und die ganze Masse dann einen Monat lang an der Luft stehen lässt. Man trennt vor der Destillation mit Schwefelsäure die Flüssigkeit nicht von den Wurzeln, da dieselben das Sieden der Flüssigkeit erleichtern. Den Zusatz von Schwefelsäure macht man so, dass er zur Zersetzung des baldriansauren Alkali's nicht völlig ausreicht, um sicher zu sein, dass die Schwefelsäure nicht überschüssig vorhanden ist, weil sie in letzterem Falle gegen Ende der Destillation die Wurzelreste verkohlt und schweflige Säure bildet, die auf die Baldriansäure einzuwirken scheint. (*Journ. de Pharm. et de Chim.* 3. *Sér. T. XII. p.* 161—166.)

Ueber einige aus dem grünen Magnus'schen Salze abgeleitete Platinverbindungen, von Raewsky.

Ausser jenen merkwürdigen Reihen von Salzen, welche die von Gros und Reiset aus dem Magnus'schen Salze dargestellten Basen bilden, hat Raewsky durch Behandlung des letzteren Salzes mit Salpetersäure noch zwei Reihen von Salzen dargestellt, welche Platin und die Elemente von Ammoniak enthalten.

Es hängt ganz und gar davon ab, ob man das Salz von Magnus mit einem grösseren oder kleineren Ueberschusse von Salpetersäure behandelt, ob die Gros'schen Salze allein oder in Verbindung mit zwei anderen Salzreihen entstehen. Nach den Beobachtungen des Verf. ist es leicht, die Gros'schen Salze zu erhalten. Man hat nur nöthig, Magnus'sches Platinchlorürammoniak mit im geringen Maasse überschüssiger verdünnter Salpetersäure zu kochen. Das Product, was man dadurch reichlich erhält, hat die Zusammensetzung $Pt Cl O, N_2 H_6 NO_5$, wie sie von Gros bestimmt wurde.

Wendet man concentrirte Salpetersäure im Ueberschusse an, so erhält man nicht mehr das salpetersaure Salz aus der Gros'schen Reihe. Es entstehen zwei neue Producte, die den Gegenstand der vom Verf. angestellten Untersuchung ausmachen. Beide können durch Wechselzersetzung mit verschiedenen Säuren verbunden werden. Betrachtet man die Raewsky'chen Salze, die durch überschüssige concentrirte Salpetersäure aus dem Magnus'schen Salze entstehen, auf die gewöhnliche Weise, unter Voraussetzung, dass sie die Säuren, die zu ihrer Bildung dienten, unverändert enthalten, so hat das eine, in Salpetersäure wenig lösliche, die Formel: 1) $Pt_2 Cl O_5 N_4 H_{12}$ $2 NO_5$, das zweite, sehr leicht lösliche, die Formel: 2) $Pt_2 Cl_2 O_4 N_4 H_{12} 2 NO_5$. Sie entstehen auf folgende Weise: $8 Pt Cl NH_3$

$+ 24\ NO_5,\ HO = Pt_2\ Cl\ O_4,\ N_4\ H_{12}\ 2\ NO_5 + Pt_2\ Cl_2\ O_4\ N_4\ H_{12},\ 2\ NO_5 + 4\ Pt\ O_2;\ (NO_5)_2 + 19\ HO + 5\ HCl + 12\ NO_4$.

Das Salz 1) ist leicht rein zu erhalten. Es krystallisirt in kleinen glänzenden Nadeln. Es zersetzt sich beim Erhitzen unter Entzündung, entwickelt Wasser und Salmiak und hinterlässt metallisches Platin. Alkalien wirken in der Kälte nicht ein, beim Erhitzen treiben sie Ammoniak aus. Das Salz hat überhaupt die Eigenschaften der salpetersauren Salze. Fast alle übrigen Salze dieser Base sind schwerer löslich als ihr salpetersaures. Die Verbindung derselben mit Phosphorsäure erhält man, indem man der siedenden Lösung des salpetersauren Salzes phosphorsaures Natron hinzusetzt. Die Verbindung der Raewsky'schen Base mit Phosphorsäure scheidet sich, da sie nur wenig löslich ist, aus. Das schwefelsaure Salz konnte indessen auf diesem Wege nicht erhalten werden. Die übrigen vom Verf. erhaltenen Salze sind schon in einem früheren Berichte über dieselbe Arbeit (Centralbl. 1847. S. 637) beschrieben.

Das Salz 2) $Pt_2\ Cl_2\ O_4\ N_4\ H_{12}\ 2\ NO_5$ erhält man nur schwierig aus der concentrirten Mutterlauge in Krystallen, weil es sehr leicht löslich ist.

Nach einer im Verlaufe dieser Untersuchung gemachten Beobachtung kann die Reiset'sche Base mit 2 At. Ammoniak unmittelbar 1 Aeq. Chlor oder Brom aufnehmen, ohne dass dabei eine Substitution statt findet, der Wasserstoffgehalt bleibt in dem Producte unverändert. Durch die Aufnahme von Chlor in die Zusammensetzung des Chlorürs mit 2 Aeq. Ammoniak entstehen zwei Verbindungen, die eine ist das salzsaure Salz der Gros'schen Base, die andere hat dieselbe Zusammensetzung + 1 Aeq. Wasser. Man kann in der That in dem salpetersauren Gros'schen Salze die Existenz einer Base $= Pt\ Cl\ O,\ N_2\ H_6$ annehmen, die mit Salzsäure folgende Reaction geben muss: $Pt\ Cl\ O\ H_6\ N_2 + H\ Cl = HO + Pt\ Cl,\ H_6\ N_2\ Cl$. (*Compt. rend. T. XXV. p.* 794—797.)

Kleinere Mittheilungen.

Ueber eine sympathetische Tinte, von Schönbein. Wenn man gewöhnliches Papier mit der Lösung eines Manganoxydulsalzes beschreibt und die Schrift trocknen lässt, so kann man dieselbe nachher dadurch mit brauner Farbe hervorrufen, dass man das Papier in einem Gefässe aufhängt, dessen Luftinhalt durch ein Stück Phosphor, was sich auf dem Boden des Gefässes, mit wenig Wasser angefeuchtet, befindet, stark ozonisirt wird. Nach Verlauf einiger Stunden ist das Manganoxydul in Superoxyd verwandelt. Diese Schrift kann daher sogleich wieder zum Verschwinden gebracht werden, wenn man sie in ein Gefäss bringt, in welches man durch Abbrennen eines Schwefelholzes schweflige Säure gebracht hat, die das braune Mangansuperoxyd sogleich wieder in schwefelsaures Oxydulsalz verwandelt. Papierstreifen, die mit verdünnter Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul getränkt und in einer ozonisirten Atmosphäre aufgehängt wurden, wodurch das Man-

genoxydul in braunes Superoxyd übergeht, können als Reagens auf schweflige Säure dienen, die sie sogleich entfärbt. Zeuge, die man mit Manganoxydulsalzen tränkte, kann man in einer ozonisirten Atmosphäre vom lichtesten bis zum dunklen Braun färben. (*Poggend. Ann. Bd. LXXII. S.* 457—459.)

Ueber Moschusverfälschung, von Oswald. Der Verf. fand an der Naht eines Tonquin. Moschusbeutels eine steinartige Masse, die 1½ Drachmen wog und sehr fest an der Haut hing. Sie verlor durch Glühen ⅓ ihres Gewichtes, blähte sich nicht auf und entwickelte einen starken Geruch nach verbrannten Haaren. Dabei wurde sie vorübergehend schwarz und schlüsslich heller. In einer Auflösung in Salpetersäure oder Salzsäure liessen sich folgende Bestandtheile nachweisen: Kohlensaurer Kalk, Thonerde, Kieselerde, eine Spur Eisen und Ammoniak. Der Verf. hält die Masse nicht für eine Concretion, sondern für einen mit dünnen thierischen Häuten durchgekneteten Thon. (*Arch. d. Pharm. Bd. LII. S.* 294.)

Ueber die Einwirkung des Lichtes auf Iodbleistärke, von C. F. Schönbein. Mischt man Stärkekleister mit frisch bereitetem Iodblei, so dass der Kleister stark gelb gefärbt erscheint, und setzt man mit dem Gemische überstrichene Papierstreifen dem directen Sonnenlichte aus, so nehmen sie fast ebenso schnell eine schwarzblaue Färbung an, wie in einer ozonisirten Luft. In der Dunkelheit bleibt die Farbe unverändert, im zerstreuten Lichte geht die Farbe vom Gelb durch Grün ins Schwarzblaue über, und zwar um so schneller, je stärker die Intensität des Lichtes ist. Da der Iodbleikleister die empfindlichste Substanz für das Licht ist, so kann er zur Prüfung der chemischen Wirkungen der Lichtstrahlen gewiss mit Vortheil benutzt werden. (*Poggend. Ann. Bd. LXXIII. S.* 136.)

Samen Cynosbati als Surrogat für Thee, von H. Jaffe. Manche bisher als Surrogate für Thee vorgeschlagene Pflanzentheile, die Lindenblüthe, die Blätter der Felderdbeere und des Schleedorns haben keinen Eingang gefunden. Die Abkochung der Samen der *Rosa canina* (der Hagebutten) ist nach dem Verf. als Surrogat für den Thee besonders empfehlenswerth. Man nehme einen gehäuften Esslöffel voll von den von den Härchen befreiten Samen auf 4—6 Tassen und koche sie mit der doppelten Wassermenge eine Stunde lang, seihe durch und gebrauche die Abkochung ebenso wie das Theeinfusum mit Milch und Zucker. Das Decoct hat einen angenehmen, vanillentheeähnlichen Geschmack, und ist für die Gesundheit ohne allen Nachtheil. Die trocknen harten Samen sind geruch- und geschmacklos, nehmen aber bald nach dem Kochen einen vanillenähnlichen Geschmack an. Ebenso verhält es sich mit dem weingeistigen Auszuge. — Auch die Blüthe der Hundsrose hat einen feinen theeähnlichen Geruch. Man hat bekanntlich manche Rosen in Folge dessen danach benannt. Der Verf. ist damit beschäftigt, auszumitteln, welcher Natur die Substanz ist, von der dieser Geruch abhängt. (*Arch. d. Pharm. Bd. LII. S.* 295.)

Ueber Gutta-Percha, von Batka. Unter den verschiedenen Anwendungen, welche man von der Gutta-Percha bereits gemacht hat, hebt Batka besonders die zu anatomischen Präparaten hervor. Dr. Auzoux zu Paris hat aus Gutta-Percha dergleichen Präparate verfertigt, die ganz vortrefflich sind, indem die feinsten nachgebildeten Gefässe und Stränge, in welche sich die Gutta-Percha, so lange sie weich ist, ausziehen lässt, nachher erhärten und ihre Form unverändert beibehalten, ohne bei der Berührung mit den Händen wieder zu erweichen. Auch

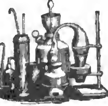
nehmen solche Gebilde gleich dem Holze Farben an, ohne dadurch eine Veränderung zu erleiden. Die Eingebornen von Malacca und den malaischen Inseln gewannen bisher die Gutta-Percha, nachdem sie die Bäume gefällt hatten. Dr. Oxley hat dieselben darauf verwiesen, statt dessen den Saft auf dieselbe Weise zu gewinnen, wie man in Amerika das Kautschouk aus der *Siphonia elastica* erhält, die blos angezapft wird. Nach Dr. Oxley können die Bäume alle 4 Jahre, vielleicht auch noch früher, angezapft werden, wobei man allerdings etwas weniger erhält, als wenn man die Bäume fällt, dafür aber nicht die Ausrottung der Pflanze zu befürchten hat. (*Buchn. Rep. Bd. XLVIII. S.* 273—276.)

Ueber die Bildung der Amide, v. Dumas, Malaguti u. Leblanc. Diejenigen Aether, auf welche das Ammoniak unter dem gewöhnlichen Drucke nur schwierig einwirkt, liefern mit Ammoniak die entsprechenden Amide, wenn man sie damit in Glasröhren einschmilzt und über 100° erhitzt. Der Versuch gelingt z. B. leicht mit dem Benzoësäureäther. (*Compt. rend. T. XXV. p.* 734.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Pharmaceutisches

Central Blatt.



16. Februar 1848. № 8.

Redaction: *Dr.* W. Knop.

Ueber das Chlorocyanilid und einige andere Amide, von A. Laurent.

Das Ammoniak bildet nach der jetzt üblichen Betrachtungsweise zwei Classen von Salzen, die eine bezeichnet man mit dem Namen der Ammoniumoxydsalze, die andere mit dem der Ammoniaksalze. Die erste Reihe von Verbindungen entsteht durch Verbindung des Ammoniaks mit Wasserstoffsäuren, oder den Hydraten der Sauerstoffsäuren, die zweite durch Zusammentreten des Ammoniaks mit Anhydriden, d. h. mit den wasserfreien Säuren, Chloriden, Fluoriden u. s. w. Viele Chemiker nehmen an, dass die Elemente der Bestandtheile nach ihrer Verbindung in derselben Gruppirung verbleiben, so dass das schwefelsaure Ammoniak $SO_3 + H_6 N_2$* zu schreiben ist. Andere sind dagegen der Meinung, dass das Ammoniak und die Säure nicht als bloss verbunden zu betrachten seien, und nehmen vielmehr an, dass die Ammoniakverbindungen eigentlich Amidverbindungen sind, so dass die obige Formel des schwefelsauren Ammoniaks in den Ausdruck $N_2 H_4, SO_2 + H_2 O$ umgesetzt werden muss. Laurent hat zu wiederholten Malen gezeigt, dass das Ammoniak, wenn es sich mit wasserfreien Sauerstoffsäuren verbindet, zuerst eine eigenthümliche Säure bildet, die sich mit einer ferneren Quantität Ammoniak zu Salzen (Amaten) vereinigt, welche den Charakter der Ammoniumoxydsalze haben. So sind denn auch nach Laurent das

* Es ist hier und bei allen folgenden Formeln Laurent's Bezeichnungsweise beibehalten. C = 75, H = 6,24, Cl = 221, N = 87.

schwefelsaure und das oxalsaure Ammoniak Ammoniumsulfamat und Ammoniumoxamat. Es ist nun die Frage, welche Constitution die Ammoniakverbindungen mit Chloriden und Fluoriden haben. Ist das Fluosiliciumammoniak ein Ammoniumfluorsilicamat, oder einfacher Weise eine Verbindung von Fluorsilicium mit Ammoniak? Gerhardt hat gezeigt, dass das Phosphorchloridammoniak weiter nichts ist, als ein Gemenge von Chlorophosphamid und Salmiak. Nach Laurent bildet sich, bei Behandlung des festen Chlorcyans mit Ammoniak, ein Gemenge von Chlorocyanamid und Salmiak. Weiter in dieser Beziehung fortgesetzte Untersuchungen, bei welchen das Verhalten des Anilins zum Chlorcyan geprüft wurde, haben die in Folgendem enthaltenen Resultate gegeben.

Bringt man gepulvertes Chlorcyan nach und nach in einen Kolben, der Anilin, lauwarmes Wasser und eine zur Auflösung des Anilins ausreichende Menge von Weingeist enthält, so fällt ein weisser, pulverförmiger Niederschlag von Chlorocyanilid. Man wäscht es zuerst mit Wasser, dann mit Weingeist und trocknet es. Dieses Anilid ist in Wasser unlöslich, in siedendem Weingeiste wenig löslich. Es scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten in kleinen verlängerten, stark glänzenden Blättchen ab. Man kann es durch Schmelzen krystallisirt erhalten, bei der Destillation zersetzt es sich. Die Analyse führte auf folgende Zusammensetzung:

C	60,80	15	60,80
H	4,12	12	4,03
Cl	11,80	1	11,90
N	23,28	5	23,27
	100.00		100,00.

Es geht hieraus hervor, dass 1 Aeq. Chlorcyan, indem es auf 4 Aeq. Anilin reagirt, 1 Aeq. Chlorocyanilid und 2 Aeq. salzsaures Anilin bildet $C_3\ N_3\ Cl_3 + 4\ C_6\ H_7\ N = (C_3\ N_3\ Cl + C_{12}\ H_{12}\ N_2) + 2\ (Cl\ H + C_6\ H_7\ N)$. Es ist diese Reaction ganz der beim Ammoniak gleich, denn man hat $C_3\ H_3\ Cl_3 + 4\ H_3\ N = (C_3\ N_3\ Cl + H_4\ N_2) + 2\ (Cl\ H + H_3\ N)$. In diesen Formeln bezeichnet der Ausdruck $C_3\ N_3\ Cl + C_{12}\ H_{12}\ N$ das Chlorocyanilid u. $C_3\ N_3\ Cl + H_4\ N$ das ihm entsprechende Chlorocyanamid.

Schmilzt man das Chlorocyanilid, so wird es flüssig und durchsichtig und erstarrt nachher zu einer strahlig krystallinischen Masse. Erhitzt man etwas stärker, so verliert es nach und nach seinen flüssigen Zustand, es wird blasig, später fest wie trocknendes Eiweiss. Während dieser Umsetzung entwickelt sich weiter nichts als Salzsäure. Der grünliche, durchsichtige, bis zum Erweichen erhitzte Rückstand verlor 11,8 p. c. Verliert es seinen ganzen Chlorgehalt als Salzsäure, so würde der nach der Formel $C_{15}\ H_{11}\ N_5$, H Cl berechnete Verlust 12,2 betragen. Erhitzt man das Chlorocyanamid, so entweicht auch das ganze Chlor, aber nur zur Hälfte als Salzsäure, indem die andere Hälfte als Salmiak sich verflüchtigt. Wenn

sich in letzterem das ganze Chlor als Salzsäure verflüchtigte, so müsste die Verbindung $C_3\ H_3\ N_5$ hinterbleiben, die unbekannt ist.

Anilinammelin. Das Chlorocyanilid löst sich langsam in siedender Kalilauge auf. Neutralisirt man das Kali nachher mit verdünnter Salpetersäure, so bildet sich ein flockiger, in Ammoniak unlöslicher, in schwacher verdünnter Salpetersäure löslicher Niederschlag. Beim Abkühlen dieser Lösung scheidet sich die Substanz wiederum als eine gallertartige Masse aus. Die Analyse des weissen Niederschlags ergab:

C	62,6	15	=	1125	64,5
H	4,6	13	=	81	4,6
N	—	5	=	437	—
O	—	1	=	100	—
				1743.	

Wiewohl die gefundene Kohlenstoffmenge zu gering ist, so ist die angenommene Formel dennoch wahrscheinlich richtig. Man hat $C_3 H_4 Cl N_5$ Chlorocyanamid $+$ K HO $=$ $C_3\ H_5\ N_5$ O Ammelin $+$ ClK und in vorliegendem Falle ganz ähnlich $C_{15}\ H_{12}$ Cl N_5 Chlorocyanilid $+$ K HO $=$ $C_{15}\ H_{13}\ N_5$ O Anilinammelin $+$ Cl K.

Fluosilicanilid. Das Anilin absorbirt das Fluorsilicium und bildet eine weisse blassgelbliche Masse. Man wäscht dieselbe zuerst mit Aether und kocht sie dann mit Weingeist. Nachdem sie ausgewaschen und bei 100° getrocknet war, wurde sie in einem Rohre allmälig erhitzt, sie verflüchtigte sich ganz und gar und bildete ein weisses Sublimat, dessen Analyse 39,50 p. c. Kohlenstoff und 4,40 Wasserstoff ergab. Die Formel $C_{21}\ H_{33}\ N_4\ F_{11}\ Si_6\ O_3$ erfordert 40,10 Kohle und 4,5 Wasserstoff. Beim Verbrennen von einem Gramme dieser Anilinverbindung mit Bleioxyd nahm letzteres um 0,422 an Gewicht zu. Andererseits absorbirten 59,5 Anilin 40,5 Fluorsilicium. Nimmt man an, dass 5 Aeq. Anilin $C_6\ H_7$ N 3 Aeq. $F_4\ Si_2$ aufnehmen, so beträgt dieses auf 59,5 Anilin 40,0 Fluorsilicium. Nimmt man ferner an, dass sich bei der Behandlung mit Weingeist das ursprüngliche Product der Einwirkung vom Fluorsilicium auf Anilin auf Kosten des Wassers im Weingeiste zersetze, so dass sich unter Aufnahme von 3 H_2 O flusssaures Anilin bildet, so hat man 5 $C_6\ H_7$ N $+$ 3 $Si_2\ F_4$ $+$ 3 H_2 O $=$ $C_{24}\ H_{33}\ N_4\ F_{11}\ Si_6\ O_3$ Fluosilicanilid $+$ (HF $+$ $C_6\ H_7$ N).

Das Fluosilicanilid ist sehr wenig in siedendem Weingeiste löslich, und scheidet sich daraus beim Erkalten in glänzenden Blättchen ab. Wasser zersetzt es, wobei sich ein Absatz von Kieselsäure bildet.

Beim Vermischen von Schwefelkohlenstoff mit Anilin wurden nach wochenlangem Stehen schöne rhombische, an den spitzen Kanten abgestumpfte Tafeln erhalten. Bei Zusatz von etwas Weingeist zu diesem Gemische bilden sich die Krystalle schneller. Während der ganzen Dauer der Einwirkung entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Diese Krystalle sind $C_{13}\ H_{12}\ N_2$ S und haben sich auf folgende

Weise gebildet: $2\ C_6\ H_7\ N + C\ S_2 = H_2\ S + C_{13}\ H_{12}\ N_2\ S$, eine Verbindung, die schon früher von Hoffmann erhalten wurde.

Sulfocarbamid. Nach Berzelius und Marcet wirkt trocknes Ammoniak langsam auf Schwefelkohlenstoff ein. Es entsteht dabei eine gelbe unkrystallinische, sublimirbare Masse, die Feuchtigkeit anzieht und dadurch orangegelb wird, indem sich sulfocarbonsaures Ammoniak bildet; sie verwandelt sich in Ammoniak, Schwefel und kohlensaures Ammoniak. Laurent hat diesen Versuch wiederholt. Es wurde in eine mit trocknem Ammoniak gefüllte Flasche etwas Schwefelkohlenstoff gegossen. Nach 24 Stunden hatte sich ein gelber Niederschlag gebildet, der aus einer in Nadeln krystallisirten und einer gelben Substanz bestand. Beim Erhitzen zersetzte sich dieses Gemisch, es entwickelte sich Schwefelwasserstoff und einige andere mehr oder weniger leicht sublimirbare Producte. Wurde es in Wasser gelöst, so entwich beim Zusatz von Salzsäure Schwefelwasserstoff, und nachher liess sich durch Zusatz von einem Eisenoxydsalze durch die rothe Färbung nachweisen, dass die Substanz Schwefelcyanammonium enthalten musste. Diesem Verhalten zufolge verhält sich der Schwefelkohlenstoff zum Ammoniak ganz ähnlich wie zum Anilin. Man hat $C\ S_2 + H_3\ N = C\ N\ S\ H$ Schwefelcarbamid $+ H_2\ S$. Das Schwefelcarbamid ist nichts Anderes als die Schwefelblausäure, die ohne Weiteres das Ammoniak sättigt und Schwefelcyanammonium bildet. Der Schwefelwasserstoff im letzten Gliede der Gleichung verbindet sich nun im Entstehungsmomente entweder mit dem Ammoniak oder dem Schwefelkohlenstoff, und bildet mit letzterem Ammoniumsulfocarbonat. Die schlüssliche Reaction ist daher $2\ C\ S_2 + 4\ H_3\ N = C\ N_2\ S\ H_4$ Sulfocyanür $+ C\ S_3\ H_8\ N_2$ Sulfocarbonat. Ausserdem kann in dem Gemische auch noch Schwefelammonium vorhanden sein.

Das Naphthalidam giebt mit dem Schwefelkohlenstoff Schwefelnaphthalidamcarbamid und Schwefelwasserstoff. Man sieht aus dem Bisherigen, dass überall, wenn Sauerstoff-, Chlor- und Schwefelanhydride auf Ammonide wirken, man nicht Verbindungen des Ammonides mit dem Anhydride erhält, sondern einerseits Amide, Anilide etc. und andererseits Gemenge von zwei verschiedenen Verbindungen.

Das unmittelbare Product der Einwirkung vom Fluorsilicium auf Ammoniak verflüchtigt sich ebensowohl, wie das nach der Behandlung mit Weingeist daraus entstehende. Man sollte demnach glauben, dass es nicht wohl ein Gemenge von Fluorsiliciumanilid mit flusssaurem Anilin sei. Allein das Verhalten des Chlorsiliciumammoniaks bei der Sublimation macht es wahrscheinlich, dass es in der That nur ein derartiges Gemenge ist. Pierre hat beobachtet, dass die bei der Sublimation desselben zuerst aufsteigenden Quantitäten nicht so viel Chlor enthalten als die letzten. Andererseits fand er, dass Platinchlorid nicht den ganzen Ammoniakgehalt aus der mit Wasser behandelten Chlorsiliciumverbindung ausfällte. Pasteur hat kürzlich das Arsenchlorürammoniak untersucht und gefunden, dass man es durch langsame Sublimation unvollständig in Salmiak und

ein Arsenchloramid zerlegen kann, was fast ebenso flüchtig wie es selbst ist und die Zusammensetzung Cl As N H hat. Wenn man nun nach Rose annimmt, dass das Arsenchlorür $As_2 Cl_6$ 7 At. Ammoniak (7 $N H_3$ Laur.) aufnimmt, so hat man $Cl_6 As_2 + 7 H_3 N = Cl_2 As_2 N_3 H_3 + 4 (H Cl, H_3 N)$. Bei der Sublimation zersetzt sich die Verbindung $Cl_2 As_2 N_3 H_3$ und bildet 2 (Cl As N H) + $N H_3$. Man bemerkt in der That beim Erhitzen vom Arsenchlorürammoniak eine Entwickelung von Ammoniak. Es ist vielleicht einfacher, anzunehmen, dass die Verbindung Cl_3 As nur 3 H_3 N absorbirt, und dass die ½ H N, die Rose überschüssig erhielt, vom Ammoniak herrühren, was von dem Gemische von Chloramid und Salmiak aufgenommen wurde. Unter dieser Voraussetzung hätte man $Cl_3 As + 3 H_3 N = Cl As HN + 2 (Cl H_4 N)$. Bei der Behandlung dieses Gemisches mit Wasser löst sich dann der Salmiak auf, während sich das Chloramid mit dem Wasser zersetzt, wodurch eine neue Arsenchlorverbindung entsteht, die die Elemente $As_4 Cl_2 N_2 H_{10} O_7$ enthält und ein wasserhaltiges Ammoniumsalz = $As_4 O_6 Cl_2 (H_8 N_2) + H_2 O$ zu sein scheint. Man hat: $4 As Cl N H + 7 H_2 O = As_4 Cl_2 N_2 H_{10} O_7 + 2 (Cl H, H_3 N)$.

Es handelt sich nun um die Beantwortung der Frage, wie man die Ammonide zu betrachten hat. Laurent verwirft die dualistische Theorie und die Theorie der gepaarten Verbindungen. Bevor man Formeln für jene Verbindungen aufstellt, muss man die Constitution der Ammoniaksalze feststellen, für welche wir drei verschiedene Formeln haben: den Salmiak schreibt man Cl N H_4, oder Cl H + H_3 N, oder Cl H_4 N. So vortheilhaft es auch bei dem jetzigen Zustande in mancher Beziehung sein mag, die rohen Formeln statt rationeller anzuwenden, weil man dabei niemals nöthig hat, auf Hypothesen zu bauen, so zieht es Laurent, schon wegen des mangelnden Zusammenhanges unter so manchen ähnlichen Gruppen organischer Verbindungen, doch vor, die rohen Formeln fallen zu lassen.

Die Ammoniumtheorie hat viel für sich. Der Isomorphismus der Ammoniumverbindungen mit denen des Kaliums ist von grosser Bedeutung. Diejenigen, welche der Ammoniaktheorie folgen, stellen der vorigen indessen nicht weniger bedeutende Folgerungen entgegen. Man muss, wenn man das Ammonium annimmt, auch ein Anilum, Morphum, Chinum etc. annehmen, und es ist nicht möglich, dass Ammoniak, Anilin, Morphin beim Zusammentreffen mit Salzsäure derselben Wasserstoff entziehen. Diese scheinbaren Widersprüche können nach Laurent durch folgende Betrachtungen gehoben werden.

Wenn man zum Chlormethyl den Kohlenwasserstoff C H_2 hinzufügt, so modificirt man den Grundcharakter des Methyls oder des Methylens nicht, man verwandelt das Methyl in einem ihm analogen Körper, in Aethyl. Fügt man zu letzterem wiederum C H_2, C_2 H_4, C_3 H_6 etc., so entstehen immerfort analoge Körper, Metacetyl, Butyryl, Amyl etc. So kann man auch sagen wird der Charakter des Wasserstoffs in Verbindungen durch C H_2 nicht geändert, dasselbe

gilt für den Hinzutritt von H_3 N, oder H_6 N_2. Auch auf die Metalle ist dieser Satz anzuwenden: durch Verbindung mit C H_2, C_2 H_4, C_3 H_6, N H_3, N_2 H_6 etc. verlieren sie ihre Haupteigenschaft, einander vertreten zu können, nicht. Verbindet sich die Salzsäure Cl H mit N H_3, so fügt sich letzteres dem Wasserstoffe der ersteren hinzu, entzieht diesen Wasserstoff aber nicht dem Chlor, mit dem er verbunden ist. Es entsteht Salmiak, dessen Zusammensetzung Cl $\overset{H}{H_3 N}$ zu schreiben ist. Dieses Salz ist eine Säure, in welcher der Wasserstoff immer noch in Verbindung mit dem Chlor bleibt, aber durch das hinzugetretene N H_3 in seinen Eigenschaften modificirt ist. Als Säure kann man jenes Salz aus dem Grunde betrachten, weil der Wasserstoff darin durch ein Metall vertreten werden kann. Man vergleiche die Verbindungen Cl H, Cl Pt, Cl $\overset{H}{(H_3 N)}$, Cl $\overset{Pt}{(N_3 N)}$ etc. u. viele andere. Diese Betrachtungsweise auf Aether- und Ammoniakverbindungen angewandt, macht den Isomorphismus des Wasserstoffs und Kaliums mit dem des Wasserstoff-Ammoniaks (Ammoniums) verständlich, man hat nicht nöthig, hypothetische Körper zu Grunde zu legen, oder anzunehmen, dass das Ammoniak dem Wasserstoffe Chlor entziehe. Wenn man in der That annimmt, dass die Ammoniaksalze Säuren sind, so versteht man sehr gut, dass sie ihren Wasserstoff gegen Kupfer, Kobalt, Nickel, Zink etc. austauschen können. Laurent glaubt, dass das Kakodyl als Probe für diese Hypothese dienen kann, was nach seiner Ansicht Aethylchlorür ist, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. eines Arsids von der Zusammensetzung H_2 As vertreten ist. Das Kakodyl geht nun durch Aufnahme von Sauerstoff und Wasserstoff in Kakodylsäure über. Die Amide erzeugen, indem sie Wasser aufnehmen, Ammoniak und Säurehydrat, oder die Ammoniumoxydsalze, aus denen sie entstanden sind. Dasselbe findet man bei den Kakodylverbindungen: sie erzeugen die Kakodylsäure wieder, die weiter nichts ist als Arsenwasserstoff-Essigsäure oder Arseniumessigsäure. Man vergleiche ihre Zusammensetzung mit der des essigsauren Ammoniumoxyds:

1) Ammoniumacetat = C_4 O_2 H_3 $\overset{H}{(H_3 N)}$

2) Arseniumacetat = C_2 O_2 H_3 $\overset{H}{(H_3 As)}$.

Die Essigsäure (oder vielmehr das Wasserstoffacetat), was diese Verbindungen enthalten, kann 1 At. Wasserstoff gegen Metalle, z. B. Kupfer, austauschen, und es nehmen die beiden vorigen Ausdrücke dadurch folgende Gestalt an:

1) C_2 O_2 $H_3$$\overset{Cu}{(H_3 N)}$ und 2) C_2 O_2 H_3 $\overset{Cu}{(H_3 As)}$.

Wenn die Theorie richtig ist, so darf die Kakodylsäure keine Ammoniumverbindung bilden können, weil der Wasserstoff in derselben schon durch den Hinzutritt von H_3 As modificirt ist. Bunsen hat nun beim Abdampfen einer Lösung von Ammoniak

und Kakodylsäure kein kakodylsaures Ammoniumoxyd erhalten. Laurent brachte Krystalle von Kakodylsäure in ein mit trocknem Ammoniak gefülltes Glasrohr und fand, dass die Säure das Gas nicht absorbirte. Ganz ähnlich verhält es sich mit dem salicylsauren Aethyloxyd und Methyloxyd, die sich wie Säuren verhalten und Kali- und Natronverbindungen eingehen. Nach Laurent's Ansicht treten diese Verbindungen mit denen der Salicylsäure in den durch folgende Formeln ausgedrückten Zusammenhang:

Wasserstoffsalicylat = $C_7\ O_3\ H_5\ H$

Ammoniumsalicylat = $C_7\ O_3\ H_5\ \overset{H}{(H_3N)}$

Kupferammoniumsalicylat = $C_7\ O_3\ H_5\ \overset{Cu}{(H_3\ N)}$

Methylwasserstoffsalicylat = $C_7\ O_3\ H_5\ \overset{H}{(C H_2)}$

Methylkupfersalicylat = $C_7\ O_3\ H_5\ \overset{Cu}{(C\ H_2)}$

Wasserstoffäthylsalicylat = $C_7\ O_3\ H_5\ \overset{H}{(C_2\ H_4)}$

Kalium-Aethylsalicylat = $C_7\ O_3\ H_5\ \overset{K}{(C_2\ H_4)}$

Mit Ammoniak verbinden sich jene Salicyläther, wie es der oben ausgesprochenen Ansicht zu Folge der Fall sein muss, nach Cahours Versuchen nicht.

Laurent glaubt, dass man nach dieser Ansicht die Thatsachen besser als nach den beiden bis jetzt herrschenden Theorien wird ordnen können. Ferner stellt er den Satz auf, dass, wenn man zwei analoge Körper auf dieselbe Weise modificirt, die daraus entstehenden Producte wiederum analog sind. Von dieser Idee ausgehend, versuchte Laurent vor vielen Jahren, ein System zu gründen, was er nach und nach modificirte. Vor zwei Jahren schlug er seine synoptischen Formeln vor. Er versteht darunter solche, zur Erleichterung für das Gedächtniss, aufgestellte Formeln, welche bei analogen Verbindungen eine analoge Anordnung der Atome voraussetzen, ohne dass damit eine bestimmte Hypothese in Bezug auf die absolute Constitution der Substanzen verbunden ist. Wenn $C_2\ H_2\ O_2 + H_2\ O$ die Gruppirung der Atome in der Ameisensäure ausdrückt, so ist $C_4\ H_6\ O_3 + H_2\ O$ die der Essigsäure, und schreibt man die Ameisensäure $C H_2 + O_2$, so muss auch die Essigsäure $C_2\ H_4 + O_2$ geschrieben werden. In ähnlichem Sinne schlägt Laurent zur Bezeichnung der Salze vom Ammoniak, Anilin und Morphin die folgenden synoptischen Formeln vor: Chlorammonium = Cl Am, Chloranilum = Cl An, Chlorchinum Cl Q. Der Ausdruck Am bezeichnet Ammoniak + H; ebenso An Anilin + H; Q Chinin + H.

Was nun die Amide, Imide und Nitryle anbetrifft, so muss man, wenn man ein Amid $N H_2$ und ein Imid $N H$ annimmt, auch ein Anilinamid $C_7\ H_6\ N$ und ein Anilinimid $C_7\ H_5\ N$ zulassen, da man nach

Gerhardt's Untersuchungen das Anilin nicht vom Ammoniak trennen kann.
Folgt man aber der oben ausgesprochenen Ansicht, so hat man:
$C_2 H_3 Am + O_2$ = Ammoniumacetat, subtrahirt man davon 1 At. Wasser, so bleibt $C_2 H_3 \overset{-2}{Am} + O$ = Acetatamid, und subtrahirt man nochmals 1 At. Wasser, so bleibt $C_2 H_3 \overset{-4}{Am}$ Acetonitryl, oder Acetimid. Dieselbe Betrachtung kann man beim baldriansauren Ammoniak und essigs. und baldrians. Anilin anstellen, wie folgt:

Ammoniumacetat	$C_2 H_3 Am + O_2$	Valeramid	$C_5 H_9 \overset{-2}{Am} + O$
Anilumacetat	$C_2 H_3 An + O_2$	Anilinvaleramid	$C_5 H_9 \overset{-2}{Am} + O$
Ammoniumvalerat	$C_5 H_9 Am + O_2$	Acetimid	$C_2 H_3 \overset{-4}{Am}$
Anilumvalerat	$C_5 H_9 An + O_2$	Anilinacetimid	$C_2 H_3 \overset{-4}{An}$
Acetamid	$C_2 H_3 \overset{-2}{Am} + O$	Valerimid	$C_5 H_9 \overset{-4}{Am}$
Anilinacetamid	$C_2 H_3 \overset{-2}{An} + O$	Anilinvalerimid	$C_5 H_9 \overset{-4}{An}$.

Die Bezeichnungen — 1 — 2 etc. deuten an, wie viel Wasserstoff am Ammonium in der Verbindung fehlt, der in Form von Wasser hinzutreten muss, um das ursprüngliche Salz, aus dem die Verbindung entstand, wieder herzustellen. Alle solche Verbindungen, die durch Subtraction von 1, 2, 3 Atomen Wasser von den Ammoniaksalzen, Anilinsalzen, Chininsalzen, Aethylsalzen etc. entstehen, bezeichnet Laurent mit dem Ausdrucke *Combinaisons laepidées*. Sie zerfallen in zwei Classen: in Ammonide (Ammoniak, Anilin, Chinin) und Aethenide (Methylen, Aetheren, Amylen). Es sei nun $C_5 H_8, H_2 + O_2$ eine zweibasische Säure (*acide divalique*), so ist $C_5 H_9, H + O_2$ eine einbasische Säure (*acide valique*). Man hat dann: Ammoniumvalat = $C_5 H_9$, $Am + O_2$, Ammoniumdivalat = $C_5 H_8$, $Am\,Am + O_2$ und saures Ammoniumdivalat = $C_5 H_8$, $Am\,H + O_2$.

Nennt man Amid ein einbasisches Ammoniaksalz — $H_2 O$, so ist $C_5 H_9 \overset{-2}{Am} + O$ die Zusammensetzung des Valamids. Ebenso ist, wenn man unter Imid ein einbasisches Ammoniaksalz — $H_4 O_2$ versteht, der Ausdruck $C_5 H_9 \overset{-4}{Am}$ der des Valimids.

Nennt man ferner Diamide die zweibasischen Ammoniksalze — $H_4 O_2$, so ist $C_5 H_8 \overset{-2}{Am} \overset{-2}{Am} + O$ die Zusammensetzung des Divalamids.

Bezeichnet man mit dem Namen Amidsäure das zweibasische saure Salz — $H_2 O$, so würde z. B. die Valamidsäure = $C_5 H_8 \overset{-2}{Am}$, $H + O_2$ sein.

Nennt man Diénide die zweibasischen sauren Salze — $H_4 O_2$, so würde das Divalénid sein = $C_5 H_8 \overset{-4}{Am}$, $H + O$.

Nennt man endlich Di-imide die zweibasischen Salze — $H_6 O_3$, so ist das Divalimid = $C_5 H_8 \overset{-3}{Am} \overset{-3}{Am}$.

Alle diese Formeln ändern sich nicht, wenn man darin das

Ammonium durch Anilum substituirt. Man hat: Anilinvalamid = $C_5 H_9 \overline{An}^2 + O$; Anilinvalamat = $C_5 H_8 \overline{An}^2 H + O_2$; Anilinvalimid = $C_5 H_9 \overline{An}^4$; Anilindivalimid $C_8 H_8 \overline{An}^2 \overline{An}^2 + O$.

Dasselbe System lässt sich auf die grosse Aethènreihe, zu der die Essigsäure, Oxalsäure, Kakodylsäure; ferner auf die Butyrènreihe, zu welcher die Buttersäure, Bernsteinsäure, Bichloroxalsäure, Elaioxalsäure etc. gehören, anwenden.

Giebt man für die dreibasischen Säuren eine ähnliche Definition, so kann man die Zusammensetzung des Phosphors, Phosphamids, Biphosphamids u. Chlorophosphamids sogleich durch den Namen ausdrücken. Denn z.B. das Biphosphamid ist das Metaphosphorsäureimid, seine Formel daher $PO \overline{Am}^4$, woraus sich ohne Weiteres ergiebt, dass es mit $H_3 O_3$ metaphosphorsaures Ammoniak bildet. Das Phospham erscheint dann als ein Triimid = $PH \overline{Am}^4 \overline{Am}^4$, was mit $H_8 O_4$ das saure Salz $PH\ Am\ Am\ O_4$ bildet. Das Phosphamid ist = $PH \overline{Am}^3 \overline{Am}^3 + O$, es bildet mit $H_6 O_3$ ebenfalls das vorige saure Salz.

Wenn nun endlich das feste Chlorcyan auf Ammoniak wirkt, so hat man $C_3 N_3 Cl_3 + (H_3 N)_3 - Cl_2 - H_2 = C_3 N_3 Cl + (H_3 N)_2$ = Chlorocyanamid $C_3 N_3 Cl (\overline{Am}^3)_2$. Das Chlorocyanilid muss daher die Zusammensetzung $C_3 N_3 Cl (\overline{An}^2)_2$ und den Namen Anilinchlorocyanamid haben. (*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *Sér. T. XXII. p.*97—116.)

Weitere Untersuchung über die Entwässerung der Ammoniaksalze u. der Amide, v. Dumas, Malaguti u. Leblanc.

Metacetonsäure. Dass das Cyanäthyl bei der Behandlung mit Kali in Ammoniak und Metacetonsäure zerlegt wird, hat sich bei den Untersuchungen der Verff. über die Wirkungen der wasserfreien Phosphorsäure auf Ammoniaksalze bestätigt. Diese Bildungsweise der Metacetonsäure benutzen dieselben jetzt zur Darstellung der Metacetonsäure in grösseren Mengen. Aus dem metacetonsauren Kali, was durch die angegebene Reaction entstand, wurde die Säure durch Destillation des Salzes mit syrupdicker Phosphorsäure dargestellt. Die hierbei zuletzt übergehenden Theile der Metacetonsäure krystallisiren, und es bleibt die Säure nachher bei gewöhnlicher Temperatur fest, wenn man sie vor Feuchtigkeit schützt. In diesem Zustande war sie bisher nicht bekannt.

Das metacetonsaure Kali ist ein perlmutterglänzendes, sich fettig anfühlendes Salz, was sich leicht in Wasser löst und mit Silberlösung einen in Wasser schwer löslichen krystallinischen Niederschlag giebt. Löst man denselben in heissem Wasser, so scheiden sich nachher Gruppen von seidenartigen Krystallen aus, welche reines metacetonsaures Silber sind. Die Analyse führte genau zu der Formel $C_6 H_5 O_3, AgO$.

Das metacetonsaure Aethyloxyd verwandelt sich mit Ammoniak

schnell in das dem Butyramid ähnliche Metacetamid. Dieses Metacetamid liefert bei der Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure, indem es Wasser verliert, noch leichter als das metacetonsaure Ammoniak Cyanäthyl.

Reactionen der Amide. 1) Acetamid und Methylencyanhydrat. Im Laufe der bisherigen, auf den vorliegenden Gegenstand bezüglichen Untersuchungen wurden die Amide der vorzüglichsten fetten Säuren im Grossen dargestellt, um durch Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf dieselben blausaure Aether zu erhalten. Hierbei wurde auch das Acetamid dargestellt. Es entsteht sehr leicht, wenn man flüssiges Ammoniak auf essigsaures Aethyloxyd einwirken lässt, und man kann es in grossen Quantitäten erhalten. Es stellt, wenn es rein ist, eine weisse, krystallinische, zerfliessliche Masse dar, die bei 78° schmilzt u. bei 221° siedet. Nach dem Schmelzen bildet es sehr schöne Krystalle. Es hat einen frischen, etwas süssen Geschmack. Die Analyse desselben entspricht genau der Formel $C_4\ H_5\ O_2\ N$, welche 4 Vol. Dampf entspricht. Behandelt man nun dieses Acetamid mit wasserfreier Phosphorsäure, so entsteht Cyanmethyl oder blausaures Methylen.

2) Butyramid und Metacetencyanhydrat. Das Butyramid giebt mit der wasserfreien Phosphorsäure sehr leicht blaus. Metaceten. Diese letztere Substanz lieferte bei der Analyse Resultate, die zu der Formel $C_8\ H_7\ N = C_2\ NH,\ C_6\ H_6$ führten. Das blausaure Metaceten ist eine ölige Flüssigkeit von angenehmem, gewürzhaftem, etwas dem des Bittermandelöls ähnlichem Geruche. Seine Dichte ist 0,795 bei 12,5°. Es siedet bei 118°,5. Bei Behandlung mit Kalium liefert es Cyankalium, Wasserstoff und einen neuen Kohlenwasserstoff. Das so eben angegebene Aequivalent entspricht 4 Vol. Dampf.

3) Valeramid und Butyrencyanhydrat. Das Valeramid bildet bei der Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure, ebenso wie das baldriansaure Ammoniak, Butyrencyanhydrat. Dieses Product ist mit dem Valeronitril von Schlieper für identisch zu halten, wiewohl es hier unter ganz anderen Bedingungen entstand. Behandelt man das Butyrencyanhydrat mit Kalium in der Kälte, so erhält man Wasserstoff und einen neuen Kohlenwasserstoff. Bei Behandlung mit Alkalien liefert es, wie Schlieper's Valeronitril, wieder Baldriansäure.

Wirkung des Kaliums auf die Amide. Da die Versuche, die Alkohole aus den Cyanwasserstoffäthern abzuscheiden, nicht den Voraussetzungen entsprachen, die man in Bezug auf das Verhalten der zusammengesetzten Aether zum Kali machen konnte, so war es möglich, dass die Amide, deren Säuren einen mit dem ölbildenden Gase isomeren Kohlenwasserstoff enthalten, sich mehr zur Auflösung dieses Problems eigneten. Bei der Behandlung der Amide aus der hier behandelten Reihe stiess man auf die erwähnten neuen Resultate. Es bildeten sich bei wenig erhöhter Temperatur Cyanverbindungen, während sich Gas entwickelte. Geht man nun von der Thatsache aus, dass die in Untersuchung genommenen Ammoniaksalze, schon als solche vor dem Verluste von 2 At. Was-

ser, der sie in die Amide überführt, das Bestreben äussern, sich in die Cyanwasserstoffäther umzusetzen, so erlaubt der Zusammenhang der Formeln den Schluss, dass in jenen Amiden 1 Aeq. Blausäure mit 1 Aeq. Alkohol verbunden ist. Das essigsaure Ammoniak z. B. liefert durch Verlust von 2 Aeq. Wasser Acetamid = $C_4\ H_5\ O_2\ N$. Dieser Ausdruck lässt sich aber zerlegen in $C_2\ NH + C_2\ H_4\ O_2$, also in 1 Aeq. Blausäure und 1 Aeq. Holzgeist. Ebenso kann man das Metacetamid darstellen durch den Ausdruck $C_2\ NH + O_4\ H_6\ O_2$ als eine Verbindung von Blausäure mit Alkohol. Da nun die Wirkung des Kaliums auf Holzgeist bekannt ist, und sich das Acetamid, seiner Schmelzbarkeit wegen, besonders zu der Behandlung mit Kalium eignet, so wurden die dabei entstehenden Producte sorgfältig untersucht. Es bildete sich das Methyloxyd-Kali $C_2\ H_3\ O,\ KO$, aber es entwickelte sich auch zugleich Wasserstoff und ein Kohlenwasserstoff. Ausserdem bildete sich Kali und Cyankalium. Wollte man nun den Holzgeist im Acetamid als präexistirend ansehen, so könnte dieses nur unter der Voraussetzung geschehen, dass das Kalium auf den Holzgeist im Ausscheidungsmomente anders einwirkt, als unter den gewöhnlichen Umständen.

Ganz ähnlich wie das Acetamid verhalten sich das Metacetamid, Butyramid und Valeramid. Es ist noch zu bemerken, dass allein die Amide, die denjenigen Alkoholen, aus welchen man einen dem ölbildenden Gase isomeren Kohlenwasserstoff erhalten kann, entsprechen, die hier ermittelten Reactionen geben. So liefern das Benzamid und das Cuminamid nicht Cyankalium bei der Temperatur, wo sie schmelzen. Die von Liebig und Wöhler beobachtete Bildung desselben beim Benzamid halten die Verff. für die Folge einer secundären Wirkung. Die Resultate der bisher in einzelnen Abhandlungen mitgetheilten Untersuchungen sind nun folgende:

1) Die Ammoniaksalze der fetten Säuren können, indem sie Wasser verlieren, Verbindungen von Blausäure mit den Kohlenwasserstoffen $C_n\ H_n$ liefern. 2) Durch Behandlung mit Kalium spalten sich die Amide jener Ammoniaksalze wie Verbindungen, welche Blausäure und einen Alkohol enthalten. 3) Die Blausäureverbindungen mit den bezeichneten Kohlenwasserstoffen, mögen sie aus vorigen Ammoniaksalzen oder ihren Amiden erhalten sein, regeneriren unter dem Einflusse von Kali, indem sie Wasser aufnehmen, Ammoniak und die Säuren, aus denen sie entstanden sind. 4) Ammoniaksalze und Amide, die nicht der Reihe der fetten Säuren angehören, zeigen ein von den vorigen verschiedenes Verhalten. 5) Führten diese Untersuchungen zur Entdeckung des Acetamids, Metacetamids, Valeramids und Cuminamids. (*Compt. rend. T. XXV. p.* 656—660.)

Ueber Erdnussöl, von Buchner.

Nach einem von A. Ostermeier gegebenen Berichte kamen vor einiger Zeit eine bedeutende Menge Erdnüsse von Singapore nach

Bremen. Da dieselben unmittelbar keine Käufer fanden, so liess der Importeur dieselben auf Oel verarbeiten. Der Preis dieses Oeles ist gegenwärtig 30 Fl. für 100 Pfd. Die Erdnüsse liefern gegen 50 p. c. dieses Oels. Buchner giebt über eine Probe dieses Oels folgende Notizen. Die amerikanische Erdschotte, Erdnuss, Erdeichel, Mandubi-Bohne (*Arachis hypogaea*. Linn.) ist eine einjährige, zur Familie *Leguminosae Caesalpiniaceae* gehörige Pflanze, die einige Aehnlichkeit mit der Wicke hat. Sie ist im tropischen Amerika einheimisch, von da aus aber nach Asien und Afrika, selbst nach dem südlichen Europa verpflanzt. In heissen Gegenden wird sie ihres Nutzens wegen gebaut. Von der Wurzel aus steigen mehrere krautartige, an ihrer Basis niederliegende, an den Knoten wurzelnde Stengel auf, die sehr zahlreiche aufrechte Aeste treiben. Die Blattstiele sind weichhaarig, 2—4 Zoll lang, und haben zweipaarige, verkehrt eiförmige, oder fast ovale ganzrandige Blättchen, von 7—14 Linien Länge. Die gelben Blumen stehen zu 2—6 auf kurzen weichhaarigen Stielen in den Blattwinkeln. Die Frucht ist eine netzadrige, gelblichgraue Hülse, 1—3 Zoll lang und 4—9 Lin. dick, und enthält 2 oder 3 bräunlich rothe Samen von der Grösse einer Haselnuss. Diese sind eiförmig oder schief abgestutzt, das Parenchym derselben ist weiss und sehr nahrhaft, ölig. Der Geschmack der Samen ist süss, etwas bohnenartig. Man geniesst sie theils roh, theils zubereitet, und bereitet daraus eine Art Chocolade. Das aus dem Arachissamen gepresste Oel braucht man in den Haushaltungen, in der Pharmacie und Parfümerie wie das Mandelöl. Payen und Henry haben 1825 eine Untersuchung der Samen von *Arachis hypogaea* vorgenommen, die in Frankreich versuchsweise gebaut waren. Sie fanden darin 47 p. c. Oel. Eine einzige Pflanze brachte gegen 700 Früchte. Brioli, Prof. der Botanik zu Novara, schrieb schon 1810 eine Abhandlung über die Arachis, und zeigte darin, dass die Pflanze sehr gut in Italien gedeihe, dass die Samen gegen 50 p. c. eines milden, fetten Oels enthielten, was von dem feinen Olivenöle wenig verschieden sei, und dass sie beim Auspressen einen stärkereichen Oelkuchen hinterliessen, den man als Nahrungsmittel auch für Chocolade gebrauchen könne. Nach Henry und Payen sind die Samen reich an nahrhaftem schwefelhaltigem Pflanzen-Casein, was durch Essigsäure coagulirt werden konnte. Ausserdem fanden diese Chemiker krystallisirbaren Zucker, phosphorsauren und äpfelsauren Kalk, salzsaures Kali und Pflanzenfaser. welche Bestandtheile sämmtlich auch in den süssen Mandeln gefunden werden. Stärke fand sich nur in geringer Menge. Nach denselben Chemikern hat das Erdnussöl eine schwach grünliche Farbe, ein spec. Gew. von 916,3 bei 20°. Es ist in Weingeist fast unlöslich, wird aber von Aether vollständig aufgelöst. Es gerinnt bei 3—4° unter 0 zu einer weichen Masse. Nach Poutet kann dieses Oel vom Olivenöl leicht dadurch unterschieden werden, dass das Arachisöl beim Zusammenreiben mit saurem salpetersaurem Quecksilber nicht wie jenes fest wird. Erst nach einigen Tagen scheidet sich daraus eine weisse körnige Substanz ab.

Ist das Arachisöl kalt gepresst, so verseift es sich bei der Behandlung mit Aetznatronlauge in der Kälte langsamer als das warmgepresste Oel. Die Arachisölseife ist sehr weiss und ohne allen fremdartigen Geruch. Aus warmgepresstem Oele verfertigte Seife riecht unangenehm und ist mehr gefärbt als die von Mandelöl. Kalt gepresstes Arachisöl wurde an der Luft nicht so bald ranzig als Mandelöl. Buchner giebt nun über das aus Bremen bezogene Oel, was warm gepresst zu sein scheint, Folgendes an. Dies Oel hat die Farbe des Provenceröls mit einem Schiller ins Grünliche. Es ist etwas leichter beweglich als Olivenöl. Bei gewöhnlicher Temperatur hat das Arachisöl keinen merklichen Geruch, auf 40—60° erwärmt nimmt es aber einen dem Provenceröl ähnlichen Geruch an, der nicht unangenehm und nicht ranzig ist. Der Geschmack ist weniger süss und angenehm als der vom Mandel- und Olivenöl, doch war dieses Oel aus schon einige Jahre alten Samen gepresst. Eine Probe von Arachisöl, die 30 Tage lang auf einem geheitzten Zimmerofen einem Temperaturwechsel von 16—50° R. ausgesetzt war, blieb geruchlos, neutral und trocknete nicht aus. Bei einer Temperatur von + 1 bis 3° R. wird das Oel dick linimentartig, doch scheidet sich darin nicht Margarin in Körnern aus. Hierdurch unterscheidet es sich sogleich vom Mandelöl und Olivenöl. Bei der Prüfung mit Weingeist lösten sich die ersten Tropfen des Oels, die in 90procentigem, auf 40° R. erwärmtem Weingeiste fielen, fast vollständig. Die bei dieser Temperatur mit Oel gesättigte Lösung trübte sich beim Erkalten, indem sich ein Theil des Oels wieder ausschied. Eine Unze Weingeist von 90 p. c. löste bei 40° R. 9 Gran und bei 16° R. 5 Gran Arachisöl. Ein Theil Oel ist daher bei gewöhnlicher Temperatur in 96—100 Th., bei 40° R. dagegen in 53—54 Th. Weingeist von jener Stärke löslich. (*Buchn. Rep. Bd. XLVIII. S.* 244—253.)

Bericht über die Aloësorten des Handels, von A. Faber.

In der englischen Medicin werden nur wenige Arzneimittel gebraucht. Man wählt aber in England mit besonderer Sorgfalt, die besten Qualitäten, und bezahlt dafür mehr als irgendwo in der Welt. So verhält es sich mit der Tinnevelly Senna, dem wasserhellen Ricinusöl, Scammonium, der Aloë u. m. A. Die Aloë Barbadoes ist die wirksamste und wird in England vorzugsweise für Pferde verwendet, und steht gegenwärtig in einem Preise von 5—10 Pfd. St., je nach der Qualität. Diese Aloë gewinnt man in Barbadoes aus den nahe bei der Wurzel abgeschnittenen Aloëblättern, die man in offene Kübel aufrecht hinstellt. Der grünlich gelbe Saft ist nach Verlauf von 4—5 Stunden von selbst ausgeflossen und wird dann zu einer dicken Consistenz in Kesseln eingesotten, worauf man ihn in Kürbisse ausgiesst und darin erkalten lässt. Diese Behandlungsweise liefert die beste Barbadoesaloë. Die geringeren Sorten erhält man durch Auskochen der Blätter mit Wasser, Filtriren des Auszuges

und Abdunsten; sie enthalten viel schleimige Theile und andere vegetabilische Säfte.

Aloë succotrina ist wohlriechender und angenehmer als irgend eine andere Sorte. Diese Sorte ist röthlich und helldurchsichtig wie *Gummi Myrrhae*. Sie steht in dem Preise von 6—10 Pfd. St. Sie kam noch vor 20 Jahren unter dem Namen türkische Aloë von Smyrna, seitdem aber das Monopol der ostindischen Compagnie aufgehört hat, kommt sie von der Insel Socotora und dem Königreiche Melinda über Bombay nach London. Sie ist in Häute von ungefähr 60 Pfd. eingepackt, die in Fässern von 10 Cent. verwahrt werden. In jenen Ländern scheint man indessen den zum Abdampfen des Saftes nöthigen Hitzegrad nicht recht zu kennen, da die Häute im Innern oft weich sind. Die englischen Droguisten assortiren die Waare und dampfen die weiche Aloë in Dampfapparaten noch weiter ein. Man giesst sie dann in dünne Stücke aus, weil sie in dieser Form ihre röthliche Farbe und Durchsichtigkeit besser zeigt. Den Staub und die unreinen Stücke löst man in Wasser und reinigt sie von den Unreinigkeiten, wobei sie indessen den schönen Geruch verlieren.

Aloë hepatica, die man in England für sehr wirksam hält, kommt aus Arabien über Bombay in Fässchen von etwa 1 Cent. frei von Häuten. Sie ist seit längerer Zeit sehr billig, fängt aber an seltener zu werden. Gute harte Waare steht im Preise von 80 Sh., weiche von 60 Sh.

Aloë Cap geht in allen Preiscouranten als *Aloë succotrina*, mit der sie in ihrer röthlichen Färbung und Durchsichtigkeit Aehnlichkeit hat, doch ist sie immer mehr grün als letztere. Die beste Capaloë baut man 9 Meilen von Algoa-Bay, nämlich in dem Dorfe Bethelsdorf, in einem Missionär-Institute. Sie ist reiner und röthlicher als die vom Cap angebrachte Waare und offenbar sorgfältiger bereitet. Sie ist indessen nicht weit genug eingedampft und daher im Sommer weich. Die beste Waare kostet nur 35—36 Sh.

Aloë Mocha kommt selten von Muscat in Ballen von 2—3 Cent. und unregelmässigen Stücken von verschiedener Qualität. Die Packung und das Aussehen ist dem von braunen Cutch sehr ähnlich.

Aloë caballina, oder Rossaloë. Man versteht darunter die ordinären, verfälschten, schweren erdigen oder steinigen Sorten, die indessen kaum noch einen Käufer finden.

Die Barbadoesaloë kommt von *Aloë vulgaris*, *Aloë socotrina* von *Aloë socotrina*, die Capaloë von *Aloë spicata*.

Aloë Curaçao, die von der holländisch-westindischen Insel Curaçao kommt, ist dem Londoner Markte nicht bekannt. Auch auf dem holländischen ist davon nicht regelmässig zu haben, und ihre Production daher wohl nur gering. Sie kommt der Capaloë am nächsten, doch hat sie nicht die grünliche Färbung, die derselben im Durchschimmern und beim Anreiben mitunter eigen ist. Sie hat immer ein matteres Ansehen, sieht oft wie *A. hepatica* ganz leberfarben aus, von der sie sich indessen durch ihren schönen, saf-

ranähnlichen Geruch unterscheidet. Sie kostete voriges Jahr zu Amsterdam 40 Fl. (*Arch. d. Pharm. Bd. LII. S.* 291—294.)

Kleinere Mittheilungen.

Ein neues Mineral, nach A. Damour. Das in Nachstehendem beschriebene Mineral wurde in der Nähe von Chanteloub bei Limoges gefunden. Es besteht aus phosphorsaurem Eisenoxyd, Mangan und Natron. Es hat eine nelkenbraune Farbe, einen blättrigen Bruch, spiegelt auf den Bruchflächen, auch ist es nach drei zu einander rechtwinkligen Richtungen spaltbar. Es krystallisirt daher wahrscheinlich in rechtwinkligen geraden Prismen. Es ritzt den Flussspath und wird vom Stahl geritzt. Sein spec. Gew. ist 3,468. Vor dem Löthrohre schmilzt es in der Platinzange zu einem schwarzen, nicht magnetischen Korne, giebt im Glasröhrchen Wasser ab und ertheilt den Flüssen Manganfarben. In Salzsäure löst es sich unter schwacher Chlorentwickelung auf. Es besteht aus:

		Sauerstoff.	Sauerstoff-verhältniss.
Phosphorsäure	0,4125	0,2311	10
Eisenoxyd	0,2562	0,0785	3
Manganoxydul	0,2308	0,0658	3
Natron	0,0547		
Wasser	0,0265	0,0235	1
Kieselerde	0,0060		
Manganoxyd	0,0106		
	0,9973.		

Dieses Mineral hat daher die Formel $(Mn\ O\ NaO)_3\ PO_5 + Fe_2\ O_3\ PO_5 + HO$. Seine physischen Eigenschaften und seine Zusammensetzung unterscheiden es von allen bekannten Mineralen. (*Compt. rend. T. XXV. p.* 670—671.)

Ueber die Trennung der Talkerde von den Alkalien, nach Heintz. Die Lösung von Kali, Natron und Talkerde wird mit überschüssigem Ammoniak und Salmiak versetzt. Letzterer muss nöthigenfalls in so grosser Menge angewandt werden, dass, wenn sich die Flüssigkeit trübt, die Trübung dadurch aufgehoben wird. Man fällt darauf die Talkerde durch phosphors. Ammoniak und wäscht die phosphorsaure Ammoniaktalkerde mit ammoniakhaltigem Wasser aus. Aus den vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeiten fällt man die Phosphorsäure durch salpetersaures oder essigsaures Bleioxyd in der Siedehitze. Das überschüssig hinzugesetzte Blei wird durch ein Gemisch von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak, was man zur noch heissen Lösung der Alkalien hinzusetzt, gefällt und abfiltrirt, worauf man Kali und Natron wie gewöhnlich bestimmt. (*Poggend. Ann. Bd. LXXIII. S.* 120.)

Ueber das Cyanurin, von G. Semmola. Das Cyanurin, die blaue Substanz, die sich bei gewissen Krankheiten im Harne findet, ist zuerst von Garnier und Delens, später von Fontenelle, Moyon, Braconnot u. Spangenberg untersucht. Die Angaben und Ansichten darüber sind sehr abweichend. Berzelius schloss mit Recht, dass die unter jenem Namen begriffenen Substanzen nicht immer dieselben seien. Simon bestätigte diesen Schluss durch Versuche. Den Untersuchungen stand immer ein grosses Hinderniss in der Seltenheit dieses Productes im Wege. Der Verf.

hatte zweimal Gelegenheit, blauen Harn zu untersuchen. Die blaue Substanz schien in beiden dieselbe zu sein. Aus 1 Liter des sauren Harns setzte sich ein blauer Niederschlag ab, der 8 Gran wog, wovon aber noch ein Theil unorganische, beim Verbrennen als Rückstand bleibende Materie war. Aether löst die blaue Substanz auf, Chlor entfärbt sie, Schwefelsäure verändert sie wenig. Salzsäure u. Wasser, Ammoniak u. Wasser änderten die Substanz nicht. Eine Probe auf Stickstoff, nach der Methode von Lassaigne, fiel negativ aus. Dieses Verhalten stimmt nicht mit dem von Allen bisher bei den blauen Substanzen im Harne beobachteten überein. (*Buchn. Rep. Bd. XLVIII. S.* 180—185.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld**.

Pharmaceutisches Central Blatt.



23. Februar 1848. № 9.

Redaction: *Dr.* W. Knop.

Untersuchung der Ochsengalle, von A. Strecker.

Die bisherigen Untersuchungen der Galle beschränkten sich, mit Ausnahme der erst in neuester Zeit angestellten, fast nur auf die Ochsengalle. Erst kürzlich haben Strecker und Gundelach (Centrbl. 1847. S. 881) die Galle vom Schweine genauer studirt, und die Einfachheit der von diesen Chemikern erhaltenen Resultate liess hoffen, dass dieselben zu weiterer und allgemeinerer Kenntniss dieser Substanz führen werden. Wie gross die Zweifel über die wahre Natur der Galle durch die sich widerstreitenden Ansichten der Chemiker unserer Zeit geworden sind, ist bekannt genug. Strecker hat bei seinen Bearbeitungen der Gallen nun auch die Ochsengalle nochmals in Untersuchung genommen und gelangt dabei ebenfalls zu einem Resultate, was die vorhandenen Thatsachen in einer einfacheren Reihenfolge als bisher überschauen lässt. Die Galle besteht nach dem im Nachfolgenden Gegebenen im Wesentlichen aus dem Natronsalze einer stickstoffhaltigen, schwefelfreien Säure (Gmelin's Cholsäure) und aus einer Substanz, die allen Schwefel der Galle enthält und sich durch Säuren in ein Harz, Taurin und Ammoniak, zersetzt.

Es ist indessen nicht möglich, die vom Verf. ermittelten Thatsachen aus ihrem Zusammenhange mit dem bisher über die Galle überhaupt Gelieferten herauszunehmen, aus welchem Grunde hier eine kurze Uebersicht der bisherigen Arbeiten über die Galle ebenfalls aufgenommen werden musste.

Thenard schied 1805—1806 aus der Galle zwei Substanzen ab: das Gallenharz, durch essigsaures Bleioxyd fällbar, und Picro-

mel, was bei jener Fällung in Lösung blieb. Er nahm an, dass das Gallenharz in der Lösung des Picromel löslich, dass diese Löslichkeit aber nicht durch das Alkali der Galle bedingt sei. Berzelius kam 1807 zu dem Schlusse, dass der Hauptbestandtheil der Galle, für sich in Wasser löslich, mit Mineralsäuren unlösliche Verbindungen eingehe, aus welchen er nach Hinwegnahme der Säuren wieder in löslicher Form zurückbliebe. Er nahm einen einzigen Stoff als Bestandtheil der Galle an, dessen Löslichkeit also nicht vom Alkali der Galle abhängig erscheint. Gmelin unterschied seit seiner 1826 ausgeführten Arbeit 22 Stoffe in der Galle, unter denen Gallenharz, Picromel oder Gallensüss, Taurin, cholsaures Natron, Fette und Cholesterin diejenigen sind, welche als wesentliche Bestandtheile angesehen werden müssen. Seine Cholsäure und das Taurin sind stickstoffhaltige krystallisirbare Substanzen. Demarçay betrachtete nach seiner Untersuchung von 1838 als Hauptbestandtheil der Galle das Natronsalz einer stickstoffhaltigen Säure, der Choleïnsäure, welche sich unter dem Einflusse starker Säuren in der Wärme in Choloidinsäure (Gallenharz) und Taurin spalte. Aetzende Alkalien verwandeln sie in Ammoniak und seine stickstofffreie (von der Gmelin's verschiedene) Cholsäure. Nach ihm ist die durch Bleisalze gefällte Substanz (Choleïnsäure) von der dabei in Auflösung bleibenden (Picromel) nicht verschieden. Berzelius lieferte 1840 und 1842 eine neue Untersuchung der Galle. Er nahm als wesentlichen Bestandtheil der Galle wiederum einen Grundstoff, das Bilin, an. Dieses liefert durch Zersetzung mehrere andere, die in geringer Menge schon in der Galle enthalten sind. Das Bilin ist in Wasser löslich, indifferent, und geht mit Säuren und mit Basen lösliche Verbindungen ein. Es wird daher nicht durch Säuren aus seiner wässrigen Lösung gefällt, zerfällt aber dadurch in der Wärme in zwei harzartige Säuren und in Taurin, und liefert beim Kochen mit Kali keine Cholsäure. Die durch Kochen des Bilins mit Säuren auftretenden harzartigen Säuren, Fellinsäure und Cholinsäure, sind stickstofffrei und bilden mit Bilin gepaart in Wasser lösliche Säuren, die Bilifellinsäure und Bilicholinsäure. Demnach ist das Bilin von Berzelius identisch mit Thenard's Picromel u. Gmelin's Gallensüss. Die Cholinsäure bildet mit Erden und Metalloxyden flockige, halbdurchscheinende Salze, die nicht wie die der Fellinsäure zusammenkleben. Bei fortgesetzter Behandlung der harzartigen Säuren mit kochender Salzsäure oder Schwefelsäure liefern sie das Dyslysin, was sich durch Erwärmen mit weingeistiger Kalilösung in Fellinsäure und Cholinsäure zurückführen lässt.

Theyer und Schlosser fällten (1843 bis 1845) aus einer Alkohollösung der eingetrockneten Galle mit Aether das Natronsalz ihrer Gallensäure (Choleïnsäure), d. i. reine Galle, aus dessen Lösung in Wasser Bleiessig das Bleisalz der Gallensäure niederschlug. Die Säure liess sich wieder mit Natron zu demselben Salze verbinden, doch unterschied sich dieses letztere Natronsalz dadurch von dem ursprünglichen, dass es durch Essigsäure und verdünnte Mineralsäu-

ren gefällt wurde. Sie schieden ferner durch Oxalsäure aus dem gallensauren Natron die Gallensäure ab, und fanden sie mit der reinen Galle bis auf Wassergehalt statt Natron gleich zusammengesetzt. Nach denselben Chemikern ist der nach dem Fällen mit Bleiessig noch gelöste Bestandtheil (Gallensüss, Bilin) in seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften mit dem gallensauren Natron identisch. Die Galle wird nur aus dem Grunde nicht vollständig gefällt, weil das gallensaure Bleioxyd in Wasser nicht unlöslich ist. Der Schwefelgehalt des Taurins wurde erst später von Redtenbacher nachgewiesen. Plattner machte die Entdeckung, dass die durch Aether aus der Lösung in Alkohol gefällte Galle krystallisirt erhalten werden könne, die später von Verdeil nach einem besseren Verfahren dargestellt und analysirt wurde. Hierbei fand sich nun der früher übersehene Schwefel; der gefundene Kohlenstoff und Wasserstoff wich nur wenig von dem früher gefundenen ab. Das kürzlich von Mulder (der sich dahin ausspricht, dass seine Versuche die Arbeiten von Berzelius durchgehends bestätigen, und dass die Galle nicht als gallens. Natron betrachtet werden dürfe) gegebene Resultat seiner Untersuchung über Galle* ist folgendes: Es enthält die Galle einen Mutterstoff, den man Choleïnsäure genannt hat. Dieser Mutterstoff ist das Bilin. Die Zusammensetzung desselben ist und bleibt unbekannt, weil es sich unter Umständen metamorphosirt, die bei keiner chemischen Untersuchung zu vermeiden sind. Die frische Galle, so wie sie in der Gallenblase vorkommt, ist schon ein Gemenge. Die Umsetzungsproducte des Bilins, gleichviel unter welchen Umständen sie entstehen mögen, sind, ausser Taurin und Ammoniak, Verbindungen von $C_{50}\ H_{36}\ O_6$ mit den Elementen des Wassers. Doch kann man ** eben deshalb schliessen, dass das Bilin die Elemente von Ammoniak, Taurin $=$ $C_4\ H_7\ NO_6\ S_2$ und $C_{50}\ H_{36}\ O_6 + n\ HO$ enthalten muss, weil man sowohl in der durch Salzsäure als durch Fäulniss zersetzten Galle neben Ammoniak und Taurin, je nach der Behandlung verschiedene Mengen, der folgenden Körper findet, welche Hauptzersetzungsproducte des Bilins sind:

In Aether unlösliches Dyslysin	$C_{50}\ H_{36}\ O_6$?
In Alkohol unlösliches Dyslysin	$C_{50}\ H_{36}\ O_6 + \frac{1}{2}\ HO$
In kochendem Alkohol lösliches Dyslysin	$C_{50}\ H_{36}\ O_6 +\ \ HO$
Cholinsäure	$C_{50}\ H_{36}\ O_6 + 2\ HO$
Fellansäure	$C_{50}\ H_{36}\ O_6 + 3\ HO$
Fellinsäure	$C_{50}\ H_{36}\ O_6 + 4\ HO$
Cholansäure	unbekannt
Cholsäure	$C_{50}\ H_{36}\ O_6 + 5\ HO$.

Es folgt nun die Untersuchung von Strecker.

---

* Untersuchung der Galle und ein Wort über Protein, von J. Mulder, übersetzt von Völcker. Frankf. b. Schmerber. 1847. S. 171.

** Ebendas. S. 53 u. 111.

1. Krystallisirte Galle. Zuerst im Wasserbade, nachher im Oelbade bei 100° getrocknete Ochsengalle wurde in kaltem absolutem Weingeiste gelöst, und ohne die Lösung zu entfärben mit etwas Aether versetzt. Nach längerem Stehen schieden sich in der zu Boden sinkenden, stark gefärbten syrupartigen Masse, Krystalle und eine amorphe Materie aus. Die klare über dem Bodensatze stehende Flüssigkeit wurde in ein trocknes Glas gebracht und von Neuem mit Aether versetzt, wodurch sich nach längerem Stehen noch eine Quantität weisser oder schwach gelblicher Nadeln absetzte, deren Menge durch allmäligen Aetherzusatz beträchtlich vermehrt werden konnte.

Die Krystalle wurden mit Alkohol, der 1/10 Aether enthielt, auf ein Filter gebracht und damit ausgewaschen. Sie lösen sich darin nur wenig. Man trocknete sie darauf 24 Stunden lang über Schwefelsäure, worauf sie an der Luft nicht mehr zerflossen. Bringt man sie noch ätherhaltig an die Luft, so verdichtet sich Wasser und sie zerfliessen darin. Die Krystalle enthalten nur sehr wenig Kochsalz. Bei der Verbrennung der bei 100° getrockneten Substanzen von vier verschiedenen Darstellungen gaben die Krystalle 60,5—60,6 p. c. Kohlenstoff und 8,63—8,67 p. c. Wasserstoff. Der Aschengehalt war dagegen nicht derselbe. Er wechselte zwischen 14,0 u. 15,1 Theilen schwefels. Salze, die nach dem Befeuchten mit SO_3 und Glühen von 100 Th. der Krystalle hinterblieben und nur Spuren von Kali enthielten. Der durch Schmelzen mit Salpeter und Kalihydrat bestimmte Schwefelgehalt fand sich = 2,5—2,7 p. c. Der Stickstoffgehalt betrug 2,8 p. c. Der Niederschlag, der aus einer Lösung der Krystalle in Weingeist durch Platinchlorid entstand, enthielt ausser Kali auch noch etwas Ammoniak. Eine wässrige Lösung wurde durch basisch essigsaures Bleioxyd fast vollständig gefällt und durch Zersetzen des Bleisalzes mit kohlensaurem Natron, Kali und Ammoniak konnten aus der zur Trockne verdampften Masse durch absoluten Alkohol und Versetzen der erhaltenen Lösung mit Aether die Krystalle wieder erhalten werden. Sie hatten denselben Schwefelgehalt = 2,6 p. c., und waren nun in Bezug auf die Basis gleichartig.

2. Cholsäure. Die noch von Aether und Weingeist feuchten Krystalle wurden in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Nach Verlauf von 12 Stunden hatten sich farblose Krystalle, mit einer in öligen Tropfen ausgeschiedenen Substanz gemengt, ausgebildet. Sie wurden mit kaltem Wasser gewaschen, wobei sich die Oeltropfen lösten. Das trübe Waschwasser setzte nach einigen Tagen einen harzartigen Niederschlag ab. Die Krystalle waren nun schneeweiss. Der aus nach Theyer's und Schlosser's Methode gereinigter Galle beim Zusatz von Schwefelsäure sich ausscheidende Niederschlag verwandelt sich beim Uebergiessen mit Aether in ein Haufwerk von denselben Krystallen. Berzelius giebt an, dass er bei solchem Verfahren keine Krystalle, sondern einen syrupartigen, aus Bilifellinsäure und Bilin bestehenden Absatz erhielt, während Fellinsäure und Cholinsäure im Aether gelöst blieben. Die

Krystalle wurden in kochendem Wasser gelöst, worin sie sich grösstentheils auflösten, und dann beim Erkalten wieder krystallisirten. Sie hatten nun vollkommen die Eigenschaften der Cholsäure Gmelin's. Sie sind äusserst feine Nadeln, bei denen man bei 300facher Vergrösserung noch keinen Durchmesser bemerkt. 1000 Th. kochendes Wasser lösen 8,3; kaltes 3,3 Th. der Säure. Ihre kalte Lösung in Wasser schmeckt süss, etwas bitter, röthet Lackmus und zeigt keine Reaction mit Säuren, Bleizucker, Sublimat und salpetersaurem Silber. Basisch essigsaures Blei bildet einen geringen Niederschlag. In Weingeist löst sie sich äusserst leicht und hinterbleibt nach dem Abdunsten desselben als syrupdicke harzähnliche Masse. Plattner hat schon bemerkt, dass die Säure hierbei eine Veränderung erleidet. Vermischt man ihre Alkohollösung mit Wasser, so lässt sie sich filtriren, ohne dass auf dem Filter etwas zurückbleibt. Nach 12 Stunden haben sich nadelförmige Krystalle ausgeschieden; wenn die Säure rein war, ist die überstehende Flüssigkeit farblos. In Aether ist die Säure wenig löslich, doch bedarf man sehr viel Aether, um sie selbst aus concentrirten alkoholischen Lösungen zu fällen. In Aether, der nur wenig Weingeist enthält, löst sie sich reichlich und bleibt nach dem freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit in Krystallen zurück. Sie löst sich reichlich in kalter concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäure, und bleibt beim Verdunsten der letzteren in gelinder Wärme in Krystallen zurück. Beim Erwärmen ihrer Lösung in concentrirten Mineralsäuren scheiden sich ölige Tropfen aus. In wässrigem Ammoniak, verdünnter Kali- und Natronlauge löst sich die Säure in grosser Menge auf, ebenso in Barytwasser. Auf Zusatz von Säuren fällt ein harzartiger Niederschlag, der sich nach längerem Stehen in wawellitähnliche Krystalle verwandelt. Schneller geht die Säure, ebenso wie ihre Salze, in den krystallinischen Zustand über, wenn man sie mit Aether übergiesst. Ihre neutralen Salze, in Wasser gelöst, geben mit denen der alkalischen Erden keinen Niederschlag. Bleizucker giebt einen Niederschlag, in der abfiltrirten Flüssigkeit giebt Bleiessig nochmals einen geringen Niederschlag. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch ein wenig Oelsäure. Kupfersalze erzeugen bläulichweisse, Eisenchlorid gelbliche Flocken, die sich in Weingeist lösen. Salpetersaures Silberoxyd giebt mit einer Lösung, die 1 p. c. Cholsäure enthält, einen starken gallertartigen Niederschlag, der sich beim Kochen theilweise löst und bei langsamem Erkalten in Krystallen, bei raschem Abkühlen amorph ausscheidet. Am Lichte färbt sich der Niederschlag, im Dunkeln selbst beim Kochen nur wenig.

3. Paracholsäure. Wird Cholsäure länger mit Wasser ausgekocht, so wird sie in unlösliche Paracholsäure übergeführt, es scheiden sich aus dem abfiltrirten Wasser später keine Krystalle mehr aus, und auf dem Filter bleiben Fragmente von sechsseitigen Tafeln. Dergleichen Krystalle konnte man auch unter dem Mikroskope zwischen den haarfeinen Krystallen der aus Wasser krystallisirten Cholsäure erkennen. Sie haben bis auf diese Unlöslichkeit

in Wasser alle Eigenschaften der Cholsäure und geben, wenn man sie in Weingeist löst und daraus mit Wasser fällt, wieder in Cholsäure zurück; sie scheiden sich dann in nadelförmigen Krystallen aus, die sich nun in heissem Wasser lösen. Beim Umkrystallisiren aus Wasser geht also die Cholsäure theilweise in Paracholsäure, beim Umkrystallisiren aus Weingeist geht letztere in Cholsäure über. Die Analysen beider Substanzen zeigen keinen Unterschied in der Zusammensetzung derselben. In den Salzen beider Säuren konnte keine Verschiedenheit bemerkt werden. Beim Zersetzen der paracholsauren Salze mit Säuren fällt stets ein Gemenge von beiden Säuren.

Zersetzt man direct frische Galle durch Schwefelsäure und übergiesst man, nachdem die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit entfernt und der Niederschlag selbst mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen ist, den letzteren mit Aether, so bilden sich in grosser Menge weisse, sternförmige Krystalle im gefärbten Niederschlage aus. Fällt man frische Galle unmittelbar mit Bleizuckerlösung, und löst man den ausgewaschenen gelblichen Niederschlag in kochendem Weingeiste von 85 p. c., der ihn zum Theil aufnimmt, und scheidet man aus der heissfiltrirten gelblichen Lösung das Blei durch Schwefelwasserstoff ab, so erhält man, nachdem man zur Weingeistlösung Wasser hinzugesetzt hat, in luftdicht verschlossenen Gefässen nach 12 Stunden eine reichliche Menge eines Gemenges von Cholsäure und Paracholsäure. Diese Methode ist bequemer als die der Darstellung aus krystallisirter Galle. Aus zehn Gallen wurden 13,5 Grm. Cholsäure und Paracholsäure erhalten. Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit mit den Waschwässern setzt an der Luft noch ziemlich bedeutende Mengen der Säuren ab, die durch sehr vorsichtiges Abdampfen der Flüssigkeiten gewonnen werden können. Zuletzt bleibt nur ein sehr geringer harzartiger Rückstand. Berzelius zersetzte den Bleiniederschlag, mit Alkohol vermischt, durch Schwefelwasserstoff, und dampfte die Alkohollösung ein; den braunen harzigen Rückstand hielt er für Cholinsäure. Da die Cholsäure beim Abdampfen in eine harzartige Substanz übergeführt wird, so erklärt sich dieses leicht.

Diese letzteren Versuche zeigen, dass die Cholsäure in der frischen Ochsengalle fertig gebildet enthalten ist. Namentlich besteht der Bleizuckerniederschlag vorzugsweise aus cholsaurem Bleioxyd. In der von letzterem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit erzeugt Bleiessig ebenfalls einen Niederschlag, der mehr oder weniger zusammenklebt und auch Cholsäure enthält: doch erhält man daraus weniger. Die Cholsäure und Paracholsäure zeigen die Pettenkofer'sche Gallenreaction mit Schwefelsäure und Zucker in hohem Grade. Der Zucker kann indessen dabei auch durch Essigsäure ersetzt werden. Das Gewicht der bei 100° getrockneten Cholsäure und Paracholsäure bleibt bei 130° noch unverändert. Beide Säuren sind schwefelfrei. Die Resultate der bei 100° getrockneten Säuren sind in Folgendem zusammengestellt:

	Cholsäure.						Paracholsäure.		
C	67,31	67,26	66,97	66,88	67,07	66,80	67,18	67,40	67,31
H	9,35	8,36	9,38	9,22	9,35	9,28	9,24	9,29	9,32
N	3,23	—	—	—	—	—	2,73	—	—
O	20,11	—	—	—	—	—	20,85	—	—
	100,00						100,00.		

Diese Zahlen führen für beide Säuren, mit Berücksichtigung des aus dem Barytsalze gefundenen Atomgewichtes, zu der Formel $C_{52} H_{43} N O_{12}$ und in ihren Salzen $C_{52} H_{42} N O_{11}$. MULDER hat bei dem durch Bleizucker aus Ochsengalle gefällten Niederschlage, der durch Auflösen in Weingeist gereinigt war, eine ähnliche Zusammensetzung der darin enthaltenen Säure gefunden, deren Formel er = $C_{52} H_{43} N O_{12}$ angab. In Folge eines später darin von MULDER gefundenen und als wesentlich angenommenen Schwefelgehaltes von 1,67 p, c. gab derselbe dafür später die Formel $C_{102} H_{86} N_2 O_{21} S_1$.

Cholsaures Natron. Die Cholsäure löst sich in verdünnter Natronlauge leicht auf. Aus concentrirter Lauge, oder bei Zusatz von kohlensaurem Natron, scheidet sich das Natronsalz amorph ab. Zur Darstellung des cholsauren Natrons wurde Cholsäure in kohlensaurem Natron gelöst und die neutrale Lösung zur Trockne verdunstet, oder eine Alkohollösung von Cholsäure mit zerfallenem kohlensaurem Natron geschüttelt und der Alkohol verdampft. Der trockne Rückstand wurde dann in absolutem Weingeiste gelöst und die Lösung mit Aether versetzt, wobei sich nach kurzer Zeit das Natronsalz in sternförmig gruppirten weissen Nadeln ausschied, die mit denen der krystallisirten Galle durchaus Aehnlichkeit hatten. 1000 Th. absoluter Weingeist lösen bei 15° 39 Th. cholsaures Natron. Bei rascherem Abdampfen des Weingeistes bleibt das Salz amorph zurück. Beim Erhitzen schmilzt das Salz, brennt mit russender Flamme und hinterlässt eine leicht schmelzbare cyanhaltige Asche von alkalischer Reaction. Die bei 100° getrockneten Krystalle gaben.

C	63,85	63,78	—	—	—	52	=	312	64,06
H	8,71	8,77	—	—	—	42	=	42	8,62
N	—	—	—	—	—	1	=	14	2,87
O	—	—	—	—	—	11	=	88	18,09
NaO	—	—	6,14	6,16	6,21	1	=	31	6,36
								487	100,00.

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt dieser Substanz ist weit grösser als in der ganzen durch Aether aus der Alkohollösung der Galle gefällten Galle, worin THEYER und SCHLOSSER 57,7 p. c. Kohlenstoff und 8,3 p. c. Wasserstoff fanden. Ausser cholsaurem Natron muss darin also noch eine kohlenstoff- und wasserstoffärmere Substanz enthalten sein. Der Stickstoffgehalt dieser Substanz kann den Arbeiten von THEYER und SCHLOSSER zufolge nicht viel über 3 p. c., also fast eben so viel wie in der Cholsäure betragen. Auch der Natrongehalt dieses zweiten schwefelhaltigen Gallenbe-

standtheils, von dem weiter unten die Rede ist, kann nur wenig oder nicht von dem des cholsauren Natrons verschieden sein. Als Mittel aus allen Analysen des sogenannten gallensauren Natrons kann man ihn zu 6,3 p. c. annehmen.

Cholsaures Ammoniak entsteht beim Einleiten von trocknem Ammoniak in die Lösung der Cholsäure in absolutem Alkohol, oder besser in mit Aether versetztem Alkohol. Das Ammoniak darf nicht so lange eingeleitet werden, dass ein Niederschlag entsteht. Das Salz bildet Krystalle, die dem Natronsalze vollkommen ähnlich sind. Sie lösen sich leicht in Wasser und verlieren beim Kochen Ammoniak. Beim Trocknen im leeren Raume verlieren sie ebenfalls Ammoniak und reagiren dann schwach sauer. Der Stickstoffgehalt beträgt nach der Formel $C_{52}\ H_{42}\ NO_{11}\ NH_4\ O$ berechnet 5,8 p. c. Gefunden wurden 5,4.

Cholsaures Kali ist dem Natron- und Ammoniaksalze durchaus ähnlich.

Cholsaurer Baryt. Man löst Cholsäure in Barytwasser, leitet Kohlensäure in die Lösung, welche das Barytsalz nicht zersetzt, erhitzt, filtrirt vom kohlensauren Baryt ab und dampft zur Trockne. Das Salz bleibt amorph zurück. Auch beim Abdunsten seiner Weingeistlösung, aus der durch Kohlensäure ebenfalls kein Baryt abgeschieden wird, erhält man es nicht in Krystallen. Die wässrige Lösung hat einen stark süssen, wenig bitteren Geschmack. 1000 Th. Wasser von 15° lösen 162 Th. Barytsalz. In absolutem Weingeiste löst es sich schwerer als in Wasser. Folgende Zahlen wurden bei der Analyse des bei 100° getrockneten Salzes erhalten:

C	58,43	58,21	58,17	52	=	312,0	58,60
H	8,00	8,10	8,07	42	=	42,0	7,88
N	—	—	—	1	=	14,0	2,63
O	Besond. Barytbestimmungen			11	=	88,0	16,54
BaO	14,31	14,41	14,34	1	=	76,4	14,35
						532,4	100,00.

Die hier abgehandelte (stickstoffhaltige) Cholsäure ist mit der Gmelin's identisch und von der (stickstofffreien) Cholsäure nach Berzelius verschieden. Man vergleiche mit den hier aufgezählten Eigenschaften die von Berzelius (Centralbl. 1843. S. 325) angegebenen. Strecker's Cholsäure bildet, mit concentrirten Säuren gekocht, harzartige stickstoffhaltige Säuren. Nach 12 Stunden langem Kochen mit Salzsäure ist der Rückstand in Alkohol unlöslich und daher dem Dyslysin ähnlich. Beim Kochen mit Alkalien tritt allmälig Ammoniak und eine kohlenstoffhaltige Substanz aus, und es bleibt im Rückstande eine stickstofffreie Säure, die mit Demarçay's Cholsäure identisch ist. Strecker nennt diese letztere Säure Cholalsäure. Hierdurch erklärt sich denn auch, warum Berzelius durch Kochen des Bilins mit Kali diese Säure nicht erhalten konnte, indem sie aus der Cholsäure Gmelin's entsteht.

4. **Der schwefelhaltige Bestandtheil.** Aus dem Bisherigen ergiebt sich nun, dass das cholsaure Natron ein Hauptbestandtheil der Galle ist, und im Zusammenhange mit den früheren Arbeiten über Galle, dass sie ausserdem noch eine Substanz enthalten muss, die allen Schwefel der Galle enthält und bei ihrer Zersetzung ein Harz, Taurin und Ammoniak liefert. Mit der Untersuchung dieser merkwürdigen Substanz ist der Verf. gegenwärtig noch beschäftigt, doch giebt derselbe vor der Hand Folgendes davon an: Es scheint, dass dieser Körper nicht krystallisirt. Er löst Fette, Fettsäuren, Cholesterin in beträchtlicher Menge, und seine Gegenwart bewirkt, dass die Cholsäure aus der Ochsengalle nicht durch Essigsäure oder verdünnte Mineralsäuren gefällt wird. Bringt man zur Lösung eines reinen chols. Alkali's etwas von diesem Körper, so entsteht auf Zusatz von Säuren kein Niederschlag mehr. Erst bei beträchtlichen Mengen von Schwefelsäure fällt eine harzartige Materie, die aber auch den schwefelhaltigen Körper, sei er zersetzt oder unzersetzt, mit niederreisst. Diese Eigenschaft der schwefelhaltigen Substanz (Picromel, Gallenzucker, Bilin) war von Thenard und auch später von Gmelin angegeben, und Beide erklären eben dadurch die Auflösung des Gallenharzes in der Ochsengalle. Die leichte Zersetzbarkeit macht seine Darstellung schwierig; nach Berzelius zersetzt sich die Substanz (Bilin) schon beim Abdampfen ihrer Lösung in Wasser.

Ansichten über die Constitution der Galle. Nach Berzelius ist 1) die reine, von Fett und Farbstoff befreite Galle, der Hauptmasse nach, Bilin. 2) Dieses ist äusserst leicht zersetzbar und liefert bei Gegenwart von Säuren Fellinsäure, Cholinsäure, Ammoniak und Taurin. 3) Der durch Bleisalze aus der Galle entstehende Niederschlag ist bilifellinsaures und bilicholinsaures Bleioxyd. 4) Bei dieser Fällung bleibt Bilin in der Auflösung. 5) Bilifellinsäure und Bilicholinsäure entstehen durch Metamorphose des Bilins, wobei als ferneres Hauptproduct Taurin entsteht. Nach Mulder verhält sich dieses im Wesentlichen so: alle Säuren der Galle sind nach ihm, wenn sie nicht mit Ammoniak und Bilin verunreinigt sind, stickstofffrei.

Nach Strecker existirt 1) ein solches Bilin nicht, weil er aus fünf frischen Ochsengallen, die 29 Grm. trocknen Rückstand hinterliessen, bei Befolgung der zur Darstellung des Bilins gegebenen Vorschrift bei einem Versuche nur 2 p. c., bei einem anderen nur 1,4 p. c. (auf die getrocknete Galle bezogen) einer Substanz erhielt, die noch Asche enthielt. Was die Puncte 2) 3) 4) 5) anbetrifft, so verweist Strecker zuerst auf die Untersuchung von Theyer und Schlosser, welcher zufolge der beim Fällen der Galle durch Bleisalze entstehende Niederschlag nur eine solche organische Substanz enthält, die mit der organischen, an Natron gebundenen Substanz der Galle identisch ist, während einerseits der bei dieser Fällung in Lösung bleibende Körper (Bilin Berz.) durchaus dieselbe Zusammensetzung hat, wie der gefällte, und andererseits Taurin weder im Niederschlage, noch in der Lösung nachgewiesen werden konnte. Derselbe fügt fer-

ner hinzu, dass er aus dem durch Bleisalze nicht fällbaren Theile der Galle dieselbe krystallisirte Galle, wie er sie aus frischer Galle unmittelbar darstellte, erhielt. Galle wurde mit Bleiessig und Ammoniak ausgefällt. Aus der Lösung schaffte man das Blei mittels Schwefelwasserstoffs hinweg, engte sie nach dem Filtriren ein und versetzte sie mit concentrirter Natronlauge. Das abgeschiedene Natronsalz wurde mit Natronlauge ausgewaschen und hierauf in absolutem Alkohol gelöst. Nach dem Einleiten von Kohlensäure entfernte man das überschüssige Natron, indem man es als kohlensaures nach längerem Stehen der Weingeistlösung abfiltrirte. Beim Zusatze von Aether schieden sich bald Krystalle von regenerirter krystallisirter Galle aus. Demnach ist das Bilin weiter nichts als Galle, deren Fällung mittels Bleisalz durch das gebildete essigsaure Ammoniak und Natron verhindert wird.

Das Wesentliche der Ansicht Strecker's über die Constitution der Galle kommt nun darauf zurück, dass die Galle, ausser dem Natronsalze der stickstoffhaltigen, schwefelfreien Cholsäure, noch das Natronsalz einer schwefelhaltigen, stickstofffreien Choleïnsäure enthält. Der erste Niederschlag der Galle mit Bleizucker enthält nämlich die Cholsäure, den nachher mit Bleiessig gefällten findet er wesentlich von ersterem verschieden, er ist ein Gemenge von cholsaurem Bleioxyd mit dem Bleisalze der schwefelhaltigen Säure. Nimmt man die beiden Säuren fertig gebildet in der Galle an, so kann man das Verhalten der Galle einfach erklären. Da nämlich, wie oben angegeben wurde, die schwefelhaltige Substanz (schwefelhaltige Choleïnsäure) an und für sich durch Säuren nicht gefällt wird, und ferner die Fällung der mit ihr gemengten Cholsäure hindert, so erklärt dieses z. B. das Verhalten der Galle zu Säuren. Ist in einem Gemenge von beiden Säuren die schwefelhaltige Säure vermindert, so fällt sie bei Zusatz von Säuren mit der unlöslichen Cholsäure, ja man kann in diesem Falle durch Essigsäure krystallisirte Galle fällen. Ist die Cholsäure sehr vorherrschend, so nimmt sie die schwefelhaltige Choleïnsäure zugleich mit auf, denn die in diesem Falle durch Säuren gefällten Substanzen sind schwefelhaltig.

Alle Gallen sind nach Strecker Natronsalze einer stickstoffhaltigen schwefelfreien und einer schwefelhaltigen stickstofffreien Säure. Aus den relativen Mengen derselben, die in denselben Thierklassen fast constant bleiben, bei verschiedenen Thierklassen sich ändern, lässt sich die fast gleiche Zusammensetzung der Ochsengalle bei verschiedenen Analysen, und die Verschiedenheit der letzteren z. B. von der Schweinegalle erklären. Dergleichen Abweichungen bemerkt man besonders bei Vergleichung der Galle der *Boa anaconda*, die 6,3 p. c. Schwefel enthielt, mit der Schweinegalle, welche schwefelfrei ist, oder doch nur ein Minimum davon enthält. Die schwefelhaltige Säure scheint bei allen Thieren dieselbe zu sein, wenigstens hat man aus allen Gallen, mit Ausschluss der Schweinegalle, wo sie fehlt, eins ihrer Zersetzungsproducte, das Taurin, gefunden. Die schwefelfreie Säure ist dagegen schon bei den beiden

einzigen in dieser Beziehung untersuchten Gallen verschieden. Die Cholsäure ist — C_{52} H_{43} N O_{12}, die Hyocholinsäure — C_{54} H_{43} NO_{10}. Zieht man von der Zusammensetzung der Cholsäure 2 Aeq. Wasser ab, so bleibt C_{52} H_{41} N O_2 eine Formel, die sich von der Hyocholinsäure nur durch C_2 H_2, also durch denselben Kohlenwasserstoff, der die Verschiedenheit der flüchtigen, fetten Säuren C_n H_n O_4 bedingt, unterscheidet. Beim Kochen der Cholsäure mit Salzsäure treten in der That diese beiden Atome Wasser aus, es hinterbleibt eine harzartige Substanz, welche mit der Hyocholinsäure die grösste Aehnlichkeit hat. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV. S.* 1—37.)

Ueber das Verhalten der vegetabilischen Kohle zu Chlor, Iod, Brom, Chlorkalk und Untersalpetersäure, von C. F. Schönbein.

Die vegetabilische Kohle zerstört das Ozon sehr rasch. Die Aehnlichkeit, welche das Ozon mit dem Chlor, Iod und Brom hat, gab die Veranlassung zu den nachfolgenden Versuchen: 1) Bringt man in atmosphärische Luft so viel Chlor, dass das Gasgemenge gelblich erscheint, Iodkaliumkleister sich plötzlich blauschwarz färbt und Indigpapier augenblicklich ausbleicht, so verschwindet das Chlor, wenn man die Gase mit Kohlenpulver schüttelt, augenblicklich. 2) Lässt man durch ein mit Kohlenpulver gefülltes Glasrohr Chlor hindurch gehen, so erhitzt sich die Kohle, und erst wenn dieses Erhitzen durch die ganze Länge der Kohle hindurch fortgeschritten ist, erscheint das Chlor am anderen Ende des Rohrs. Die so behandelte Kohle riecht nicht nach Chlor, stösst an der Luft salzsaure Dämpfe aus und giebt an Wasser kein Chlor, sondern nur Salzsäure ab. Auch beim Erhitzen entwickelt diese Kohle kein Chlor, sie zersetzt aber Iodkalium, zerstört den Indig und bläut Guajaktinctur, und verliert diese Eigenschaft bei längerem Stehen an der Luft. 3) Chlorwasser mit Kohlenpulver geschüttelt verliert rasch seine Färbung, seinen Geruch, sein Bleichvermögen und wird salzsäurehaltig. 4) Ebenso verhält es sich mit der wässrigen Lösung von unterchlorigsaurem Kalk. Die braune, nach Chlor riechende Flüssigkeit, aus Mangansuperoxyd und Salzsäure, wird durch Schütteln mit Kohlenpulver rasch entfärbt und ihres Geruchs und Bleichvermögens beraubt, d. h. die Chlorverbindung wird zu Manganchlorür reducirt. 6) Die dickste Atmosphäre von Bromdämpfen wird von Kohlenpulver, selbst bei einer Temperatur von 100°, verschlukt; reibt man Kohlenpulver und flüssiges Brom rasch zusammen, so geht nur wenig Brom verloren, es wird meistens von der Kohle aufgesogen. Die Bromkohle entwickelt bei 100° noch kein Brom, aber bei höherer Temperatur. 7) Wässrige Lösung von Brom wird von Kohlenpulver ihres Broms vollständig beraubt. Es erklärt sich hieraus, weshalb die Bromkohle an Wasser kein Brom abgiebt. Das käufliche Brom, was Bromkohlen-

wasserstoffe enthält, lässt dieselben sogleich durch den Geruch erkennen, wenn man den Bromdampf von Kohlenpulver aufsaugen lässt. 8) Ioddämpfe werden durch Kohlenpulver selbst bei 100° rasch verschluckt. Reibt man 1 Theil Iod mit 9 Theilen Kohlenpulver zusammen, so entwickelt sich aus einem solchen Gemenge bei 100° nicht eine Spur Iod. Solche Iodkohle bläut Guajaktinctur wie blosses Iod. Braungelbes Iodwasser kann durch Kohlenpulver rasch und vollständig entfärbt werden. 9) Schon früher hat Schönbein angegeben, dass Kohlenpulver aus dem ersten Salpetersäurehydrate Untersalpetersäure abscheidet, ohne dass dabei sich Kohlensäure bildet. Diese Thatsache erklärte Schönbein nach seiner Ansicht über die Zusammensetzung der Salpetersäure dahin, dass das Salpetersäurehydrat = $NO_4\ HO_2$ in NO_4 und HO_2 zerlegt werde, wobei dann HO_2 zersetzt wird, ohne dass sich Kohlensäure bildet. Füllt man nun ferner eine Glasröhre mit einer Flüssigkeit aus 9 Th. Wasser und 1 Th. Untersalpetersäure und schüttelt man sie mit Kohlenpulver, so findet eine stürmische Entwickelung von Stickoxydgas statt. Hierbei entsteht keine Kohlensäure. (*Poggend. Ann. Bd. LXXIII. S.* 326—329.)

Chemische Untersuchungen einiger vorzüglichen Weine des Rheingaus von 1846, und über Nachgährung, von Fresenius.

Die untersuchten Weine sind: 1) Hattenheimer, 2) Markobrunner, 3) Steinberger (Durchschnitt des ganzen Ertrags der Domanialweinberge von 1846) und 4) Steinberger Auslese. Die Weine sind im März zur Untersuchung verwendet, sie waren etwa 4 Monate alt und nach der Methode der geschlossenen Gährung ohne den mindesten Zusatz behandelt, und hatten einen vorzüglichen Geruch und Geschmack. I., II., III. waren klar, IV. noch in schwacher Gährung. In diesen Weinen wurden gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	
Wasser	85,079	83,681	84,384	78,275	p. c.
Extract	4,214	5,178	5,559	10,555	„
Wasserfr. Traubenzucker	3,580	4,521	4,491	8,628	„
Fr. Säure (ausgedr. als $\overline{T}$ HO)	0,556	0,533	0,497	0,424	„
Alkohol	10,707	11,141	10,069	10,170	„
Das spec. Gew. betr. b. 15°	0,9959	1,0012	1,0070	1,0323.	

Aus diesen Zahlen findet man, dass der Most vor der Gährung folgende Zuckermengen enthalten musste:

Zucker als $C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$	24,52	26,25	24,12	28,46	p. c.
Zucker als $C_{12}\ H_{14}\ O_{14}$	26,97	28,87	26,53	31,31	„

Da die Weinkenner den Werth so beurtheilen, dass diese Weine von I. nach IV. werthvoller sind, so schliesst der Verf., dass der

Werth des Weines um so grösser ist: 1) je geringer sein Gehalt an freier Weinsäure, 2) je grösser sein Gehalt an Zucker und 3) je grösser sein Gehalt an Extract ist. 4) Die Menge des Weingeistes ist bei an und für sich ähnlichen Weinen nicht von entscheidendem Einflusse. 5) Aus dem spec. Gewichte kann man den Wein nur wenig beurtheilen. Die für den Most, der die untersuchten Weine lieferte, berechneten Zuckermengen weichen unter einander sehr ab, während sämmtliche Alkoholgehalte sehr nahe übereinstimmen. Zugleich zeigte eine später, bei wärmerem Wetter noch in den Flaschen eingetretene Gährung, dass noch Ferment genug vorhanden war, um den Zucker weiter in Gährung zu versetzen. Dieser Umstand, dass in den zuckerreicheren Mosten dennoch nicht mehr Zucker in Weingeist verwandelt war, liegt wohl darin, dass bei gleichen Temperaturen, unter denen verschiedene Weine gähren, eine gleiche Menge darin gebildeten Weingeistes die Gährung hemmt. Erhöht sich dann später die Temperatur, so tritt die Gährung wieder ein, weil bei höherer Temperatur eine grössere Menge Weingeist erforderlich ist, um die Gährung zu hemmen. Aeltere Weine, die auf verschiedene Weise durch Aetherbildungen etc. Weingeist verlieren, können daher sehr wohl in Nachgährung übergehen, so lange sie nur noch Zucker und Ferment enthalten und auf eine höhere Temperatur erwärmt werden. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII. S.* 384—390.)

Ueber die Löslichkeit des phosphorsauren Kalks in Säuren, von A. Crum.

Die vorliegende Untersuchung über die Löslichkeit des phosphorsauren Kalks in Säuren wurde in besonderer Beziehung auf quantitative Bestimmung dieses Salzes und auf dessen physiologisches Verhalten unternommen. Sie behandelt das Verhalten desselben zu sehr verdünnten, aus 1000 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Säuren gemischten Flüssigkeiten. Dergleichen Flüssigkeiten wurden in der Weise hergestellt, das in einem beliebigen Gemische von der Säure mit Wasser der Säuregehalt nach Will's Methode bestimmt und der zu dem bestimmten Gemische noch fehlende Theil des Wassers hinzugesetzt wurde. Zu einer verdünnten Schwefelsäure, in der man z. B. einen Gehalt von 26.5 p. c. wasserfreier Säure fand, so dass auf 1 Th. wasserfreier Säure 3,77 Th. der angewandten Flüssigkeit kommen, setzte man nach dem Verhältnisse von 1 Aeq. wasserfreier Schwefelsäure auf 1000 Aeq. Wasser = 1 Schwefelsäure : 225 Wasser, die fehlende Menge Wasser hinzu, d. h. man verdünnte 3,77 Theile jener verdünnten Säure mit 225—2,77 = 222,23 Theilen Wasser. Zur Bestimmung des von so weit verdünnten Säuren bei 37° gelösten phosphorsauren Kalks wurde eine gewogene Menge desselben mit einer ebenfalls gewogenen Menge der Säure 2 Stunden lang in Berührung gelassen, und oft darin bewegt. Der ungelöst gebliebene Theil wurde dann abfiltritt, geglüht und gewogen.

Das zu den nachfolgenden Versuchen dienende Kalksalz war nach der Vorschrift von Berzelius durch Eintröpfeln eines Gemenges von in Wasser gelöstem phosphorsaurem Natron und Ammoniak in eine Chlorcalciumlösung dargestellter dreibasisch phosphorsaurer Kalk. Der nach seiner Behandlung mit der verdünnten Säure bleibende Rückstand wurde jedesmal mit salpetersaurem Silberoxyd geprüft und zeigte sich in seiner Zusammensetzung unverändert. Es löste nun in oben angegebenem Maasse verdünnte

	Salpetersäure	Salzsäure	Essigsäure	Weinsäure	Aepfelsäure	Milchsäure	Schwefelsäure
I.	0,768	0,910	1,10	1,33	0,929	1,112	1,23
II.	0,747	0,802	1,12	1,26	0,940	1,150	1,50
III.	—	0,821	—	—	0,899	0,820	1,15

p. c. phosphorsauren Kalk. Bei allen Versuchen wurden so weit als möglich gleiche Quantitäten angewandt, so dass die Ueberschüsse des phosphorsauren Salzes ziemlich gleich waren. Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dass 100 Th. verdünnter Salpetersäure, in welcher 0,598 wasserfreie Säure enthalten sind, 0,757 Th. des Kalksalzes $3\,CaO + PO_5$ lösen. Es beträgt dieses auf 1 Aeq. Salpetersäure 515 Gewichtstheile Kalk. Auf gleiche Weise findet man auf 1 Aeq.:

Salzsäure HCl 572 Essigsäure $\bar{A}$ 753 Aepfelsäure $\bar{M}$ 632
Schwefelsäure SO_3 827 Weinsäure $\bar{T}$ 887 Milchsäure $\bar{L}$ 769

Gewichtstheile Kalk. Oder es lösen:

2 Aeq. Salpetersäure NO_5 3 Aeq. CaO
1 „ Schwefelsäure SO_3 2 Aeq. CaO
1 „ Weinsäure $\bar{T}$, 2 Aeq. CaO
1 „ Salzsäure HCl 3 Aeq. CaO
1 „ Essigsäure $\bar{A}$ 2 Aeq. CaO
1 „ Aepfelsäure $\bar{M}$ 2 Aeq. CaO,

und endlich 1 Aeq. Milchsäure 2 Aeq. CaO auf, woraus sich ergiebt, dass sich der dreibasisch phosphorsaure Kalk unter Bildung von neutralen Kalksalzen der zu seiner Lösung angewandten Säuren auflöst, während zugleich 1 At. mit der dadurch ausgetriebenen Phosphorsäure in Verbindung bleibt. Der Umstand, dass die organischen Säuren mehr auflösen als die Salpetersäure und Salzsäure, hat darin seinen Grund, dass die dabei entstehenden Salze der organischen Säuren selbst Lösungsmittel für den dreibasisch phosphorsauren Kalk sind. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII. S.* 394—398.)

Kleinere Mittheilungen.

Analyse des Schwerspaths von Naurod (Nassau), von Fresenius. Bei Naurod, im Amte Wiesbaden, findet sich ein Schwerspath, der aus dem Grunde nicht zur Farbe benutzt werden kann, weil er zu sehr durchscheinend ist

und nicht deckt. Er kommt daselbst in derben Massen von körnigem Gefüge vor, ist grau-bläulichweiss und zeigt Perlmutterglanz. Vor dem Löthrohre stark erhitzt decrepitirt er nicht oder nur wenig. Dieses von dem des gewöhnlichen Schwerspaths abweichende physische Verhalten ist wahrscheinlich durch den beträchtlichen Kieselsäuregehalt, den er enthält, bedingt. Bei der Analyse wurden die Waschwässer von den Niederschlägen gewogen und das Gewicht der darin nach des Verf. früheren Bestimmungen sich lösenden Quantitäten derselben berechnet. Schwefelsaurer Strontian und Kieselfluorbarium z. B. lösen sich beim Auswaschen in geringer Menge. Man kann der Analyse, wenn man die sich lösenden Quantitäten berücksichtigt, wie nachfolgendes Resultat zeigt, eine grosse Genauigkeit geben. Ein Theil Kieselfluorbarium löst sich in 3800 Th. und 1 Th. schwefels. Strontian in 6900 Th. Wasser. Hiernach wurden die in dem bestimmten Gewichte der Auswaschflüssigkeiten aufgelösten Mengen der Substanzen berechnet, und das unmittelbare Resultat der Analyse corrigirt. Die Zusammensetzung dieses Schwerspaths ist:

Schwefelsaurer Baryt	89,47
Schwefelsaurer Strontian	1,85
Kieselsäure	8,15
Eisenoxyd	0,29
Wasser	0,08
	99,84.

(*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII. S.* 390 – 394.)

Auffindung einer Meteoreisenmasse in der Mark Brandenburg. Prof. Glocker berichtet, dass bei dem Dorfe Seele'schen (?), zwischen Schwiebus und Züllichau, schon vor einiger Zeit eine Meteoreisenmasse von circa 2 Centner Gewicht gefunden wurde, welche bisher vor dem Hause eines Landmanns unter verschiedenen geschiebartigen Gesteinen unbeachtet lag. Sie hat eine unregelmässig rundliche Form mit vielen Vertiefungen und misst über einen Fuss im Durchmesser. Sie ist an der Oberfläche schwarz und an vielen Stellen mit Eisenoxydhydrat überzogen. Im Innern ist sie compact und hat mit dem Meteoreisen von Braunau die grösste Aehnlichkeit. Nach der Analyse von Duflos enthält diese Masse Phosphoreisen, Nickel und Kobalt; sie hat überhaupt alle chemischen Bestandtheile, die das Meteoreisen charakterisiren. Poggendorf bemerkt dabei, dass man, wenn wirklich überall, wo eine Feuerkugel mit einem Knalle zersprang, etwas zur Erde fiel, das Auffinden noch mehrerer dergleichen erwarten dürfe, indem sich in Chladni's Werke: „Ueber Feuermeteore", mindestens noch vier Fälle der Art aufgezeichnet finden; nämlich: ein Meteorfall am 25. Sept. 1641 in der Lausitz; ein zweiter am 9. Febr. 1750 in Schlesien; ein dritter am 3. Juli 1762 einige Meilen hinter Potsdam; ein vierter am 8. März 1796 in der Lausitz, Mark Brandenburg u. s. w. (*Poggend. Ann. Bd. LXXIII. S.* 329—332.)

Wirkung erhöhter Temperatur auf den Diamant und auf die Kohle, von Jaquelain. Der Verf. hat den Diamant und chemisch rein dargestellte Kohle der höchsten Temperatur ausgesetzt, die man mit Hülfe der Bunsen'schen Batterie, dem Knallgasgebläse und durch Anwendung eines Gemenges vom Kohlenoxydgas und Sauerstoffgas hervorbringen konnte. Durch die Hitze einer Bunsen'schen Batterie von 100 Elementen schmilzt der Diamant und verwandelt sich in Koke. Sein spec. Gew., was vor dem Versuche = 3,336 war, betrug nach dieser Umwandlung nur 2,6778. Das Knallgasgebläse reichte nicht aus, den Diamant zum Schmelzen zu bringen. (*Ann. de Chim. et de Phys. T. XX. p.* 459.)

Ueber ein käufl. *Natrum bicarbonicum*, v. Volland u. Schencke. Ein von W. Kahlert in Braunschweig bezogenes *Natrum bicarbon.* zeichnet sich durch seine Billigkeit (das Pfund = 4 Sgr. 4 Pf.) aus und wurde daher auf seine Reinheit geprüft. Das Salz ist ein englisches Fabricat und, wie die Untersuchung zeigte, ein vollkommen gutes Präparat. (*Arch. d. Pharm. Bd. LII. S.* 287.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Pharmaceutisches Central Blatt.

1. März 1848. № 10.

Redaction: *Dr.* W. Knop.

Ueber das spec. Gewicht der Niobsäure, von H. Rose.

Den nachstehenden Versuchen zufolge existirt die Niobsäure, je nachdem sie verschiedenen Temperaturen ausgesetzt wurde, in zwei, vielleicht drei bestimmten Zuständen der Dichtigkeit. Sie hat einen amorphen Zustand, in welchem sie, ganz der gewöhnlichen Ansicht entgegen, eine grössere Dichte hat, als in ihrem zweiten, krystallinischen Zustande. Die Dichte der amorphen verhält sich zu der Dichte derjenigen Säure, die in der Hitze des Porcellanofens krystallinisch wurde, wie 1 : 0,875. Die amorphe ist also um $^1/_8$ ihrer Dichtigkeit dichter als die krystallinische.

Niobsäure aus dem bairischen Columbit. Zur Reinigung von Pelopsäure, die sehr schwierig ist, wurde die pelopsäurehaltige Niobsäure mit Kohlenpulver gemischt in Glasröhren gebracht. Aus letzteren trieb man die Luft bei Glühhitze durch einen Strom von Kohlensäure aus und behandelte das Gemisch unmittelbar weiter mit Chlor. Hierbei sublimirt zwar das flüchtigere Pelopchlorid von dem schwerer flüchtigen Niobchlorid ab, allein es entsteht das Pelopchlorid erst bei höherer Hitze und überhaupt später als das Niobchlorid, so dass das gereinigte Niobchlorid immer wieder durch später entstandenes Pelopchlorid verunreinigt wird. Hierzu kommt noch der Umstand, dass das Pelopchlorid, wenn man nicht eine sehr bedeutende Schicht Kohle vorlegt, leicht in Acichlorid verwandelt wird, was dem Niobchlorid an Farbe ähnlich ist. Die erhaltenen Chloride wurden durch Wasser in Niobsäure und Pelop-

säure verwandelt, und erstere dann mindestens 20—30 mal derselben Behandlung unterworfen, bevor sie als rein angesehen wurde. Ist in einem Gemische viel Niobsäure und wenig Pelopsäure enthalten, so muss man jederzeit nur kleine Mengen desselben anwenden, weil das unschmelzbare Niobchlorid, was sich bei der angegebenen Behandlung mit Kohle und Chlor bildet, sehr voluminös ist und daher leicht die Röhren verstopft, selbst wenn man Röhren von weitem Durchmesser anwendet. Hat man dagegen geringe Mengen Niobsäure von grösseren Mengen Pelopsäure zu scheiden, so kann man grössere Quantitäten und Röhren von geringerem Durchmesser anwenden. Enthält endlich das Niobchlorid noch sehr kleine Mengen von rothem Wolframchlorid, so kann man dasselbe sehr gut mit Hülfe von Ammoniak entfernen.

Die reine Niobsäure, so wie man sie durch Behandeln des Niobchlorids mit Wasser, Abfiltriren von der durch Wasserzersetzung gebildeten Salzsäure und schwaches Ausglühen, bis sich die Lichterscheinung zeigt, erhält, bildet ein sehr lockeres Pulver. Die Bestimmungen des spec. Gewichtes geschahen auf dieselbe Weise, wie der Verf. früher das der Titansäure bestimmte. Bei zwei Proben, die aus demselben Niobchlorid zu verschiedenen Zeiten bereitet waren, fanden sich für das spec. Gew. die von einander abweichenden Zahlen I. 5,12 u. II. 4,977 bei 20°. Beide Säuren wurden nun 6 St. lang in einem Windofen stark geglüht. Das absolute Gewicht änderte sich dadurch ebenso wenig, wie das Aeussere der Säuren; das Pulver war nicht zusammengesintert. Es fand sich nun das spec. Gew. III. 4,5614 u. 4,562 bei 20°. Es hatte sich also vermindert. Dieselbe Säure wurde in einem kleinen Platintiegel mit gut passendem Deckel gebracht, letzterer selbst wiederum in einen grösseren, gut verschlossenen Platintiegel, und dieser zweite Tiegel in einen Thontiegel eingepackt und nun der Hitze des Porcellanofens zu Berlin ausgesetzt. Die Säure hatte an absolutem Gewichte nichts verloren, war aber zu ¼ ihres Volums zusammengesintert und bildete eine lockere, zusammenhängende Masse, die sich leicht zu sandartigen Körnern zerreiben liess. Diese erschienen unter dem Mikroskope aus lauter vollkommenen Krystallen bestehend. Es fand sich nun das spec. Gew. IV. 4,605 u. 4,602 bei 20°. Man fand daher, dass bei erhöhter Temperatur das spec. Gew. abnahm, und bei noch höherer zwar wieder stieg, aber doch nicht wieder dieselbe Höhe annahm, als die ersten Wägungen I. u. II. der Säure gegeben hatten. In dem krystallisirten Zustande musste indessen die Säure in einem gleichmässigen Zustande der Dichtigkeit sein, und es liess sich erwarten, dass sie in demselben ein gleiches spec. Gew. zeige. Der Versuch wurde daher wiederholt.

Es wurde eine Quantität Niobchlorid unmittelbar nach seiner Bereitung mit Wasser übergossen, wobei sich das Chlorid mit Zischen in Salzsäure und Niobsäure zerlegte. Eine so bereitete Säure lässt sich nur sehr schwer auswaschen, was nicht der Fall ist, wenn man die Säure vor ihrer Zersetzung erst einige Zeit der Luft aussetzt. Die

erhaltene Säure wurde auf der Spirituslampe nur so lange erhitzt, bis die Feuererscheinung eintrat. Sie erschien unter dem Mikroskope nicht im Mindesten krystallinisch. Ihr spec. Gew. fand sich V. 5,257 u. 5,252 bei 20°. Ein anderer Theil desselben Chlorids wurde einen Tag lang der Atmosphäre ausgesetzt, wobei es, ohne zu zerfliessen, den grössten Theil seiner Säure verlor und sich nachher im Wasser ohne Temperaturerhöhung zersetzte. Unter dem Mikroskope zeigte es sich, dass die Säure durchaus krystallinisch war. Sie hatte ein spec. Gew. VI. von 4,763 bei 20°.

Beide Säuren wurden nun 4 Stunden lang einem starken Kohlenfeuer ausgesetzt. Sie zeigten sich nachher unter dem Mikroskope krystallinisch und hatten ein spec. Gew. VII. von 4,581 bei 20°.

Die im Kohlenfeuer behandelte Säure wurde nun in den Porcellanofen gebracht. Sie war durch eine ausnehmend starke Hitze desselben diesmal geschmolzen, und bildete eine krystallinisch strahlige oder stenglige Masse. Die Säure war am Boden des Tiegels etwas schwärzlich gefärbt, es hatte sich ein geringer Theil derselben oberflächlich reducirt. Das spec. Gewicht von dieser Probe fand sich etwas niedriger als bei den anderen Proben. Doch lag dieses wohl nur darin, dass die Säure in geschmolzenem Zustande zum Versuche diente. Die Niobsäure wird, wenn man sie im Platintiegel und vor der Spirituslampe erhitzt, grau, sobald die aus der Flamme aufsteigenden Gase die Luft vollkommen von der Säure abhalten, sie wird aber sogleich wieder gelb, wenn man Luft in den Tiegel treten lässt, und beim Erkalten weiss. Obige geschmolzene Säure hatte VIII. ein spec. Gew. von 4,589 bei 15°.

N i o b s ä u r e a u s d e m C o l u m b i t v o n N o r d a m e r i k a. Die Reinigung der Niobsäure von der Pelopsäure ist bei der aus dem nordamerikanischen Minerale dargestellten Säure weit leichter, weil sie nur wenig Pelopsäure enthält. Es wurde nun wiederum aus dem Niobchlorid eine Probe Säure dargestellt, indem man dasselbe unmittelbar nach der Bereitung mit Wasser übergoss. Die ausgewaschene Säure wurde über der Spirituslampe so weit erhitzt, bis die Lichterscheinung sich gezeigt hatte. Die Säure erschien unter dem Mikroskope nicht im Mindesten krystallinisch, sie hatte IX. ein spec. Gew. von 5,259 bei 10°.

Dieselbe Säure brachte man nun wieder in den Porcellanofen. Sie war nicht zusammengeschmolzen, nur zusammengesintert und zerfiel beim Drücken leicht in ein sandartiges, unter dem Mikroskope krystallinisch aussehendes Pulver. Dieses hatte X. ein spec. von 4,601 bei 10°.

Eine andere Probe Niobchlorid aus nordamerikanischem Columbit, was 16 Tage lang der Luft ausgesetzt war, hatte sich gänzlich in Niobsäure verwandelt. Beim Uebergiessen mit Wasser erwärmte sich die Masse nicht, doch löste dasselbe noch ziemlich viel Salzsäure auf. Die Säure war sehr voluminös und zeigte sich unter dem Mikroskope aus lauter Krystallen bestehend. Ueber der Spirituslampe lange erhitzt, zeigte sich bei ihr dieselbe Feuererscheinung, wie bei der nicht kry-

stallisirten Säure von hohem spec. Gew., die aus einem unmittelbar nach seiner Darstellung mit Wasser behandelten Chloride dargestellt war. Durch das Glühen über der Lampe und durch die Lichterscheinung änderten sich die Krystalle scheinbar nicht. Unter dem Mikroskope erschien die ungeglühte Säure der geglühten vollkommen gleich. Diese Säure zeigte nun XI. das spec. Gew. 4,664 bei 9°. Nachher im Porcellanofen geglüht, sinterte sie zusammen, zeigte sich unter dem Mikroskope gross krystallinisch und hatte XII. ein spec. Gew. = 4,602 bei 10°.

Niobsäure aus dem Samarskit (Uranotantal) von Miask in Sibirien. Die Reinigung der Niobsäure aus diesem Mineral ist viel leichter als die aus dem Columbit aus Baiern, weil sie fast gar keine Pelopsäure beigemengt enthält. Auch hier wurde die Säure erst in Chlorid verwandelt und hieraus wieder die reine Säure dargestellt. Ein Theil solchen Chlorids wurde unmittelbar nach der Darstellung in Säure verwandelt. Sie erschien unter dem Mikroskope durchaus nicht krystallinisch. Nach dem Ausglühen über der Spirituslampe, bis sich die Lichterscheinung zeigte, hatte sie XIII. das spec. Gew. von 5,262 bei 13°. Nach der Behandlung im Porcellanofen war die Säure ebenfalls krystallinisch. Sie hatte nun XIV. das spec. Gew. 4,626 bei 12°. Ein anderer Theil desselben Niobchlorids blieb 10 Tage lang an der Luft liegen. Die dadurch entstandene Säure wurde mit Wasser ausgewaschen und über der Lampe geglüht, bis die Lichterscheinung eintrat. Die Säure bestand nun aus lauter mikroskopisch krystallinischen Fasern. Sie hatte XV. das spec. Gew. 4,693 bei 12°. Im Porcellanofenfeuer sinterte sie zusammen, ihre filzartig vereinigten Krystalle waren in grosse Krystallbündel verwandelt. Die Säure hatte nun XVI. das spec. Gew. 4,692 bei 11°.

Es folgt aus allen diesen Versuchen, dass man die Niobsäure in zwei verschiedenen Zuständen der Dichtigkeit, die beide ein bestimmtes spec. Gewicht haben, erhalten kann. Der amorphe Zustand ist der dichtere, wiewohl die Säure in diesem Zustande weit voluminöser erscheint; der krystallinische, in dem die Säure, dem Ansehen nach, ein geringeres Volum hat, ist der weniger dichte. Im amorphen Zustande erhält man die Säure, wenn man sie unmittelbar nach der Darstellung ihres Chlorids, durch Uebergiessen desselben mit Wasser, darstellt. Aus den drei Versuchen V., IX. und XIII. ergiebt sich für derartige Säure das spec. Gew. = 5,2545; 5,259; 5,262. Das letzte ist das höchste, was sie überhaupt zeigte, doch war dieser Versuch mit einer sehr geringen Menge Säure angestellt. Dass die Säure von Versuch I. ein niedrigeres spec. Gew. hatte als bei Vers. V., IX. u. XIII., beruht darauf, dass sie nicht unmittelbar nach der Bereitung mit Wasser behandelt war. Die krystallisirte Säure kann auf zweierlei Weise erhalten werden. Der eine Weg ist der, dass man ihr Chlorid lange an der Luft liegen lässt, sie zieht dann Feuchtigkeit an und verwandelt sich dadurch unter Bildung von Salzsäure in Niobsäure. Sie zeigt nach dem Aus-

waschen und Erhitzen ebenso, wie die amorphe Säure, die Lichterscheinung, behält aber ihre krystallinische Form. Sie hat dann das spec. Gew. 4,664—4,693 nach Vers. XI. u. XV. Bei Vers. VI., wo sich das spec. Gew. 4,763 fand, war das Chlorid nur 24 Stunden lang der Luft ausgesetzt gewesen, die Säure enthielt daher noch amorphe; dasselbe gilt für Vers. II.

Die zweite Methode, krystallisirte Niobsäure darzustellen, besteht darin, dass man Säure jeder beliebigen Beschaffenheit der Hitze des Porcellanofens aussetzt. Alle Proben der Art erhielten dasselbe spec. Gew., wie sich aus Vers. IV., VIII. u. XII. ergiebt. Die Vers. XIV. u. XVI. zeigen nur aus dem Grunde geringe Abweichungen, weil sie mit sehr geringen Mengen Säure gemacht werden mussten. Die krystallisirte Säure, die in der Hitze des Porcellanofens entsteht, hat ein um ein Geringes niedrigeres spec. Gew. als die durch langsame Umsetzung des Chlorids an der Luft sich bildende. Erstere hat als Mittel aus den Vers. IV., VIII. u. XII. das spec. Gew. 4,602. Letztere gab als niedrigstes in Vers. IX. das spec. Gew. 4,664; die anderen Versuche gaben ein etwas höheres. Das spec. Gew. beider Säuren ist indessen als gleich zu nehmen, die geringe Erhöhung, die sich bei der langsam aus Chlorid an der Luft gebildeten Säure zeigt, rührt wohl von eingemengter amorpher Säure her.

Ausserdem scheint noch ein anderer Zustand der Dichte zu existiren. Die einem anhaltenden Kohlenfeuer ausgesetzte Säure hatte ein noch geringeres Gewicht als die krystallisirte, da die Vers. III. u. VII. dafür 45,62 u. 4,581 ergaben. Die Säure von Vers. VII. war krystallinische. Beide konnten nach der Behandlung im Kohlenfeuer nicht Gemenge von amorpher und krystallinischer sein, weil sie ein noch leichteres Gewicht hatten als die krystallisirte.

Diese bestimmt verschiedenen Zustände der Dichtigkeit bei einer und derselben feuerfesten Substanz, die durch verschiedene Hitzegrade hervorgingen, ohne dass die Säure ihren Aggregatzustand änderte, ist in Bezug auf Bestimmungen von Atomvolumen zu beachten. Man muss künftig, wenn man das spec. Gewicht zur Berechnung des Atomvolums anwenden will, die analogen Dichtigkeiten der Körper zu ermitteln suchen. (*Poggend. Ann. Bd. LXXIII. S.* 313—326.)

Ueber die Verwitterung der Gebirgsarten, von Ebelmen.

Die nachfolgenden Analysen A. sind mit einem unverwitterten und verwitterten Trapp (*graystone*) aus der Gegend von St. Austell in Cornwallis, die Analysen B. mit einem Basalt aus der Gegend von Linz von gleicher Beschaffenheit angestellt. Die einzelnen Bestandtheile sind in ihrem Verhältnisse zu 100 Theilen Thonerde ausgedrückt.

	A. Unverwittert.	A. Verwittert.	A. Verwittert.	B. Unverwittert.	B. Verwittert.
Thonerde	100	100	100	100	100
Kieselerde	325	212	201	283,0	228,0
Kalk	36	5	6	63,0	43,0
Talkerde	17	14	12	39,0	29,0
Eisenoxyd	106	107	} 79	80,0	78,0
Manganoxyd	3	2			
Titanoxyd	4	4	4	6,0	6,0
Kali	10	} 14	13	7,4	2,6
Natron	23			22,2	7,4
Wasser	11	43	38	15,0	35,0
	631	497	449	615,6	529,0.

Man sieht aus diesen Zahlen, dass das Alkali, und in gewissen Fällen die Kieselsäure, der Kalk, die Talkerde und das Eisenoxyd das Bestreben haben, aus der Verbindung der Gebirgsart auszutreten. Unter allen Bestandtheilen ist das Wasser der einzige, das sich in dem zersetzten Minerale in grösserer Menge als im unzersetzten findet. Das Verwitterungsproduct nähert sich immer mehr einem wasserhaltigen Thonerdesilicat. Diese Resultate stehen mit den früher vom Verf. erhaltenen im Einklange, derselbe zog daraus nämlich die beiden Schlüsse: 1) Thonerdefreie Silicate verlieren beim Verwittern Kieselsäure, Kalk und Talkerde. Das Eisen verschwindet bald mit den übrigen Basen, bald bleibt es im Rückstande als Eisenoxyd. In ersterem Falle bleibt vom ganzen Silicate schlüsslich nichts übrig. 2) Die thonerdehaltigen Silicate, die blos Alkali oder zugleich auch noch andere Basen enthalten, werden durch Verwittern thonerdereicher, diese Thonerde hält die Kieselsäure zurück und nimmt Wasser auf, während die übrigen Basen mit einem Theile Kieselsäure verschwinden. In diesem Falle nähert sich der Rückstand einem wasserhaltigen Thonerdesilicate.

Fast alle Gebirgsarten feurigen Ursprungs enthalten Thonerde und hinterlassen daher einen thonigen Rückstand nach ihrer Verwitterung. Der Thon der geschichteten Gebirgsmassen hat nicht wohl einen anderen Ursprung, als aus ersteren Gesteinen, nach deren Zersetzung derselbe fortgeschwemmt wurde.

Die verschiedenen Basen, die aus einer Gebirgsmasse feurigen Ursprungs austreten, müssen eine bedeutende Menge von Sauerstoff und Kohlensäure der Atmosphäre binden. Es reicht in der That eine Schicht von geringer Mächtigkeit zersetzter plutonischer Gebirgsmassen hin, um alle in der Atmosphäre enthaltene Kohlensäure daraus zu entnehmen. Zugleich zeigen uns die geschichteten Thonminerale die Zersetzung immenser Massen plutonischer Gebirgsmassen, und zugleich die Aufnahme einer weit beträchtlicheren Menge von Kohlensäure an, als jetzt überhaupt in der Atmosphäre enthalten ist. Diese Kohlensäuremenge kann indessen sehr wohl der Atmosphäre nach und nach entzogen sein, ohne dass die Luft darum zur Zeit

verschiedener geologischer Epochen eine andere Zusammensetzung als gegenwärtig hatte. Der Verf. betrachtet nämlich die Vulkane als die Hauptquellen, die der Atmosphäre den Verlust an Kohlensäure wieder ersetzen, den sie durch die Sättigung der bei der Verwitterung plutonischer Gesteine frei werdenden Basen erleidet. Die bekannte Thatsache, dass Vulkane, selbst erloschene, noch bedeutende Mengen Kohlensäure in die Atmosphäre führen, ist im Zusammenhange mit der Erscheinung, dass die Kohlensäure von den zersetzten Gesteinen feurigen Ursprungs wieder gebunden wird, von besonderem Interesse, indem der feurige Zustand des Erdkerns dadurch als durchaus zur Erhaltung alles Lebens auf der Erdoberfläche nothwendig erscheint. Zugleich erinnert der Verf. daran, dass die seit de Saussure angenommene Ausgleichung des Kohlensäureverlustes der Atmosphäre durch die Vegetation allein nicht zur Erklärung der unveränderlichen Zusammensetzung der Luft ausreichen könne, indem der Einfluss der Minerale nicht weniger dabei in Anschlag gebracht werden muss. (*Compt. rend. T. XXVI. p.* 38—41.)

Ueber die Zersetzungsproducte des cuminsauren Ammoniaks, von Fr. Field.

Die Untersuchungen der neuesten Zeit haben die Ammoniaksalze einer gewissen Classe von Säuren in einen besonderen Zusammenhang mit ihren Amiden und den Cyanverbindungen der Alkoholradicale gebracht. Fehling's Benzoënitryl und Schlieper's Valeronitryl sind in kurzer Zeit Anfangsglieder einer weiteren Reihe von Verbindungen (Nitrylen) geworden, über deren Constitution durch die von Kolbe und Frankland (Centralbl. 1847. S. 810) angestellten Betrachtungen und Versuche zuerst ein neues Licht verbreitet wurde. An die Arbeiten dieser Chemiker schliessen sich die von Dumas (Centralblatt 1847. S. 813), und die späteren von Dumas, Malaguti u. Leblanc an. Ferner ertheilt Hoffmann (Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. LXV. S. 56) vorläufige Nachricht über Valeronitryl und Butyronitryl, was Derselbe unabhängig von jenen französischen Chemikern durch Glühen von Valeramid- und Butyramiddampf in mit Kalk angefüllten Röhren darstellte. Das Valeramid erhielt Hoffmann zuerst durch wochenlange Einwirkung von Ammoniak auf valeriansaures Aethyloxyd. Andere derartige mit Anilinsalzen angestellte Versuche wird Hoffmann in der Folge veröffentlichen. Die in Nachstehendem beschriebenen, von Field angestellten Versuche führten zur Entdeckung des Cuminamids und Cumonitryls. Das Valeramid von Hoffmann und das Cuminamid von Field wurde indessen, unabhängig von diesen Bearbeitungen, auch von Dumas, Malaguti und Leblanc (Centralblatt 1848. S. 123) erhalten. Die zu Field's Versuchen verwandte Cuminsäure war durch Behandlung von Cuminöl mit Kalihydrat dargestellt. Um die Säure vom Cymol rein zu erhalten, fällte man dieselbe aus der Lösung des Kalisalzes mittels Salzsäure, löste

sie in Ammoniak, fällte nochmals mit Salzsäure und reinigte sie noch ferner durch Umkrystallisiren aus Wasser. In diesem Zustande wurde die Säure zunächst zur Darstellung des Cuminamids, wie in Folgendem beschrieben ist, angewandt.

Cuminamid, C_{20} H_{13} NO_2. Man löste die Cuminsäure in Ammoniak und destillirte die Lösung. Ausser etwas Ammoniak u. cumins. Ammoniak enthielt das wässrige Destillat eine geringe Menge Oel, wodurch es opalisirend wurde. Als alle Flüssigkeit übergegangen war, zersetzte sich ein Theil des Salzes in entweichendes Ammoniak und Cuminsäure, die sich im Retortenhalse krystallinisch absetzte. Zugleich aber zerlegte sich ein anderer Theil desselben in Wasser und einen weissen krystallinischen, in Wasser schwerlöslichen Körper (Cuminamid), dem ein farbloses Oel (Cumonitryl) von aromatischem Geruche folgte. Es hatte Schwierigkeiten, die Operation so zu leiten, dass der eine oder andere Körper vorzugsweise entstand, weshalb der Versuch auf folgende Weise abgeändert wurde. Um nämlich die Entweichung des Ammoniaks und die dadurch bedingte Zerlegung des Salzes in Ammoniak und Cuminsäure zu verhüten, wurde das Salz in eine starke Glasröhre eingeschmolzen und in einem Oelbade bis fast zum Sieden des Oels erhitzt. Die Masse erschien nach dem Abkühlen krystallinisch und war in kaltem Wasser und Ammoniak unlöslich; in heissem Wasser löste sie sich auf und krystallisirte daraus wieder beim Erkalten. Das cuminsaure Ammoniak war daher vollständig in einen neuen Körper, in Cuminamid, übergegangen. Die Darstellung grösserer Mengen von Cuminamid ist indessen auf diesem Wege sehr beschwerlich. Man fand, dass es sich leichter in Retorten herstellen liess, wenn man das cuminsaure Ammoniak darin längere Zeit in halbflüssigem Zustande erhielt. Man reinigte die Substanz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem mit etwas Ammoniak versetztem Wasser, worauf sie in Krystallplatten anschoss, welche die grösste Aehnlichkeit mit dem Benzamid hatten. Auch hat das Cuminamid wie dieses zwei Formen: aus concentrirten Lösungen erhält man es nämlich bei raschem Abkühlen in Tafeln, aus verdünnten dagegen in langen Nadeln. Es löst sich in kaltem und heissem Alkohol in jedem Verhältnisse, ebenso in Aether. Es widersteht der Einwirkung von Säuren und Alkalien sehr hartnäckig und krystallisirt aus der Lösung in alkalischen Flüssigkeiten unverändert wieder aus; erst bei langem Kochen wird es wie die übrigen Amide in Ammoniaksalz zurückgeführt. Die Krystalle wurden bei 100° getrocknet und verbrannt, die Stickstoffbestimmung geschah mit Natronkalk. Es wurden gefunden:

C	73,66	73,67	—	20	=	120	73,68
H	8,17	8,10	—	13	=	13	7,99
N	—	—	—	1	=	14	8,52
O	—	—	8,50	2	=	16	9,81
						163	100,00.

Cumonitryl. C_{20} H_{11} N. Wenn man cumins. Ammoniak so

lange erhitzt, bis es geschmolzen ist und die Masse in heftigem Sieden erhält, so geht das Cumonitryl als eine ölige lichtgelbe Flüssigkeit über, die auf dem Wasser schwimmt. Man hebt dieses Oel mit einer Pipette ab, sobald nichts mehr davon überdestillirt, bringt den wässrigen Theil des Destillates in die Retorte zurück und destillirt den Rückstand in der Retorte damit von Neuem, wodurch man noch mehr von dem Oele erhält. Man wiederholt diese Operation noch mehrmals und behandelt das Oel alsdann mit Ammoniak, was Spuren von Cuminsäure daraus aufnimmt, scheidet das Ammoniak mit Salzsäure ab, wäscht das Oel mit Wasser und trocknet es über Chlorcalcium. Es siedete nach letzterer Behandlung von einem in das Destillirgefäss gebrachten Platindraht aus constant bei 239° unter 0,7585 Barometerstand. Das reine Cumonitryl stellt eine vollkommen klare farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, hat einen starken angenehmen Geruch und einen brennenden Geschmack. Es löst sich nur wenig in Wasser und macht es milchig; in Weingeist und Aether ist es in jedem Verhältnisse löslich. Sein spec. Gewicht ist 0,765 bei 14°. Der Dampf des Cuminonitryls ist entzündlich und verbrennt mit stark russender Flamme, die viel Kohle absetzt. Nach Behandlung mit Kalium erhält man, werden die Zersetzungsproducte mit Wasser ausgezogen, ein dunkles Oel und findet im Wasser Cyan. Die zuerst von Kolbe und Frankland ausgesprochene Ansicht über die Constitution der Nitryle findet hierin eine bedeutende Stütze. Eine alkoholische Kalilösung verwandelt das Cumonitryl (nach Verlauf mehrerer Tage) nicht, wie man erwarten sollte, in cuminsaures Ammoniak, sondern in Cuminamid $C_{20} H_{11} N + 2 HO = NH_2 C_{20} H_{11} O_2$. Die Analyse, nach welcher die hier angenommene Formel des Cuminitryls bestimmt wurde, ist:

C	82,82	82,84	—	20	=	120	82,76
H	7,59	7,94	—	11	=	11	7,58
N	—	—	9,34	1	=	14	9,66
						145	100,00.

Nitrobenzamid. $C_{14} H_6 N_2 O_6$. Die vorhin beschriebene Entstehung des Cuminamids aus seinem Nitryl gab Veranlassung, auch andere Ammoniaksalze auf dieselbe Weise wie das cuminsaure zu behandeln. Mit benzoësaurem Ammoniak gelangte man zu keinem Resultate. Nitrobenzoësaures Ammoniak ging nach längerem Schmelzen in das in kaltem Wasser und Ammoniak unlösliche, aus seiner Lösung in heissem Wasser in gelben Nadeln krystallisirende Nitrobenzamid über. Die Analyse von dieser Substanz ergab nämlich 50,36 u. 50,43 Kohle und 4,00 u. 3,78 Wasserstoff. Die oben angegebene Formel erfordert 50,60 C. u. 3,62 H. Die Darstellung des Nitrobenzamids misslingt zuweilen, indem das nitrobenzoësaure Ammoniak explodirt. Es scheint in Folge einiger nicht völlig vollendeter Versuche, dass auch die Chlorbenzoësäure ein solches Amid liefern kann. (*Phil. Magaz.* 3. *Sér. Vol.* 31. *p.* 459—467.)

Die Darstellung des Chloroforms, von Dr. Meurer, Apotheker in Dresden.

Das Chloroform hat in neuester Zeit als ein betäubendes Mittel, welches bei denen, die sich grösseren Operationen unterwerfen müssen, durch Einathmen die Wahrnehmung des Schmerzes verhindern soll, grosses Aufsehen gemacht, und wird deshalb von allen Aerzten wenigstens zu sehen verlangt.

Dies nöthigt den Apotheker, sich dasselbe darzustellen, obgleich mit Gewissheit zu erwarten steht, dass die Anwendung zu diesem Zwecke eben so schnell wieder vergessen werden wird, als sie aufgetaucht ist.

Das in Berzelius' Handbuche B. 8. S. 346 nach Soubeiran angegebene Verhältniss liefert mit einiger Sorgfalt und unwesentlichen Abänderungen ein solches Resultat, dass es selbst dem Dumas'schen Verfahren, welches in Geiger's Handbuche der Pharmacie, herausg. von Liebig, 5. Aufl. B. 1. Abth. 2. S. 835 angegeben, wegen seiner Einfachheit vorzuziehen ist.

Ich würde es deshalb kaum für nöthig halten, auf das angegebene Verhältniss und das dabei befolgte Verfahren aufmerksam zu machen, wenn nicht vom Prof. Boettcher in dem von ihm herausgegebenen Polytechnischen Notizblatte No. 1., welches bei C. G. Kunz in Mainz herauskommt, eine Bereitungsweise des Chloroforms als die einfachste empfohlen würde, welche auch gleichzeitig das Präparat wohlfeiler liefern soll und doch in jeder Beziehung den von uns angewendeten nachsteht.

Boettcher lässt das Chloroform aus Chlorkalk und essigsaurem Natron zu gleichen Theilen durch Destillation aus einer eisernen Retorte bis zur Trockne darstellen. Er erhält bei der ersten Destillation nur wenig Chloroform, aber viel verdünntes Aceton, welches, mit Chlorkalk angerührt, einer zweiten Destillation unterworfen wird. Auch hier wird noch nicht alles Aceton zersetzt und es ist deshalb das zweite Verfahren und also eine nochmalige Destillation nöthig. Nach einer Rectification über Aetzkalk liefert diese Methode 4 Unzen Chloroform, und Boettcher berechnet die Unze, ohne Arbeit, Geräthe und Brennmaterial in Anschlag zu bringen, mit 32—36 Kreutzer *.

Wir verfahren auf folgende Weise: 10 Pfd. Chlorkalk werden in einer kupfernen Blase, welche etwa einen Eimer fasst, mit 30 Pfd. Wasser angerührt und diesem 1 Pfd. Weingeist von 80 p. c. R. zugemischt. Das Gemisch bleibt die Nacht über stehen, wird am Morgen nochmals umgerührt, mit dem zinnernen Kühlgeräthe in Verbindung gebracht und rasch bei Holzfeuer überdestillirt.

Das schwere Chloroform wird von darüber schwimmender leichter Flüssigkeit getrennt und mit so viel Kalkmilch geschüttelt, als nöthig ist, das etwa freie Chlor zu entfernen und dann aus einer Glasretorte im Dampfapparate oder über der Weingeistlampe rectificirt.

* 36 Kreutzer sind gleich 8 gGr. oder 10 Sgr.

Hat man einen ganz guten, noch nicht durch Einfluss von Luft und Feuchtigkeit zersetzten Chlorkalk angewendet und sonst alles Angegebene genau befolgt, so erhält man 5—6 Unzen reines Chloroform. Ist aber der Chlorkalk schon feucht geworden, oder von Hause aus nicht vollkommen mit Chlor gesättigt, so ist die Ausbeute eine geringere. Vermindert wird dieselbe auch, wenn man mehr oder stärkern Weingeist anwendet, was uns mehrere Versuche im Kleinen gelehrt haben.

Wir destillirten zu vier verschiedenen Malen die oben angegebene Menge Chlorkalk, Alkohol und Wasser und erhielten:

bei der 1sten Destillation	5	Unz.	3	Drachm.	1½	Scr.
„ „ 2ten „	„	3	„	5	„	2	„
„ „ 3ten „	„	3	„	6	„	2	„
„ „ 4ten „	„	3	„	5	„	2	„
	16	Unz.	5	Drachm.	1½	Scr. Chloroform.	

Der Grund der verschiedenen Ausbeute lag in der verschiedenen Qualität des Chlorkalkes, welcher jedesmal aus einem anderen Fasse genommen wurde.

Berechnen wir, wie Prof. Boettcher, die Kosten des erhaltenen Chloroforms blos nach dem Material, so kostet die Unze Chloroform 8,2 Pf., da das Pfund Chlorkalk 3,0 Pf., das Pfund Alkohol 40 Pf. zu stehen kommt. Wir erhalten demnach nach unserer Methode, bei geringerem Aufwande an Zeit, bei geringerem Aufwande an Geräthe und Brennmaterial, das Chloroform, blos nach dem verwendeten Material herechnet, um fast 20 p. c. billiger als Prof. Boettcher. Hätten wir die Berechnung nach der Ausbeute anstellen wollen, welche unser College, Herr Apotheker Ficinus allhier, erhielt, so würde das Chloroform nach der von uns angegebenen Methode um 50 p. c. billiger zu stehen kommen, als nach B's Angabe, denn Ficinus erhielt bei mehr als 10 Destillationen, welche er mit ein und derselben Sorte guten englischen Chlorkalks anstellte, aus 10 Pfd. desselben immer 5—6 Unzen Chloroform. (*Originalmittheilung.*)

Literarische Nachweisungen.

Bücher.

Abhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Görlitz. 4. Bd. 8. Görlitz. 12 Ngr.

Abhandlungen, naturwissenschaftliche, gesammelt von W. Haidinger. 1. Bd. 4. Wien. 10 Thlr.

Ancelon, D. M. et Parisot, Ph., sur l'état de la végétation dans les terrains salifères. 8. Paris.

Arbeiten des naturforschenden Vereins zu Riga, red. von Dr. Müller u. Dr. Sadoffsky. 1. Bd. 2. Hft. gr. 8. Rudolstadt. ⅔ Thlr.

Archiv des Vereins der Freunde der Naturgeschichte in Mecklenburg, herausg. von E. Boll. 1. Hft. gr. 8. Neubrandenburg. ½ Thlr.

Arznei-Taxe, neue, des Königr. Hannover, v. 1. Oct. 1847. gr. 8. Hannover. ¼ Thlr.

Balling, C. I. N., die Gährungschemie, wissenschaftlich begründet und in ihrer Anwendung auf die Weinbereitung, Bierbrauerei, Branntweinbrennerei etc. 2. Abth. Die Essigfabrication. gr. 8. Prag. 2 Thlr.
— —, die Essigfabrication wissenschaftl. begründet u. prakt. dargestellt. (Besonderer Abdruck aus dem vor. Werke.) Prag. 26½ Ngr.
Becquerel, Recherches expérimentales sur l'action du Sel dans la végétation. 8. *Paris.*
Berzelius, Lehrbuch d. Chemie. 5. Aufl, 2. Lief. gr. 8. Leipzig. 1 Thlr.
Blum, J. Rh., Nachtrag zu den Pseudomorphosen des Mineralreichs. gr. 8. Stuttgart. 1¼ Thlr.
Bongrand, sur la nature et la propriété des eaux minerales de Cassenjouls. 8. *Rodez.*
Bouchardat, A., Chimie élémentaire, avec ses principales applications aux arts et de l'industrie. 8. *Paris.* 3 *Frc.* 50 *Cent.*
Breithaupt, A., Vollständiges Handbuch der Mineralogie. 3. Bd. 2. Abth. gr. 8. Leipzig. 3 Thlr.
Buff, Grundzüge der Experimentalphysik, mit Rücksicht auf Chemie und Pharmacie. 3. Lief. gr. 8. Heidelberg. ⅔ Thlr.
Codex der Pharmacopöen, 17. u. 18. Lief. 8. Leipzig. à 21 Ngr.
Colas, F., Photographie, descript. et procédé dit américain. 8. *Paris.* 75 *Cent.*
Correspondenzblatt des zoolog.-mineralog. Vereins in Regensburg. 1. Bd. 12 Nr. gr. 8. Regensburg. 1 Thlr.
Cousin, Ch., Notice sur l'éther et son emploi dans les opérations de la chirurgie dentaire. 8. *Paris.*
Craddack, Chemistry of the Steam Engine practically considered etc. 8. *Lond.* 12 *Sh.*
Döbereiner, Fr., Grundriss der Pharmacie. gr. 8. Pforzheim. 3 Thlr.
Döbereiner, Hofr. J. W. u. Dr. Fr., deutsches Apothekerbuch. (2. Th. Chemie) (3. Abth. Grundr. d. Physik v. Hankel.) 16. u. 17. Lief. gr. 8. Stuttg. à ½ Thlr.
Donders, der Stoffwechsel als die Quelle der Eigenwärme bei Pflanzen u. Thieren. (Nach dem Holländischen.) 8. Wiesbaden. ½ Thlr.
Dulk, Frd. Phil., *Pharmacopoea borussica.* Die preuss. Pharm. übers. u. erläutert. 5. Aufl. 9—11. Lief. gr. 8. Leipzig. à ⅔ Thlr.
Eisenmann, das Friedrichshaller Bitterwasser, dessen Bestandtheile, Wirkungen u. Gebrauch. 8. Erlangen. 3 Ngr.
Fehling, Herm., chemische Untersuchungen der Soolen, des Stein- und Kochsalzes etc. des Königreichs Würtemberg. gr. 8. Stuttgart. 21 Ngr.
Forhandlinger ved. de skand. Naturforskeres fjerde Möde i Christ. 1844. *gr.* 8. *Christiania.* 1 *Thlr.* 17½ *Ngr.*
Fresenius, C. Rem., Anleitung zur qualitat. chem. Anal. 5. Aufl. gr. 8. Braunschweig. 1⅓ Thlr.
Gastell, Jos., Kritische Uebers. der herrschenden Theorien über die Constitution d. organ. Verbindungen. gr. 8. Zürich. ⅓ Thlr.
Gmelin, Leop., Handb. d. Chem. 4. Aufl. 24.—27. Lief. gr. 8. Heidelb. à 16 Ngr.
— —, Handb. d. organ. Chem. 4. Aufl. 3.—6. Lief. gr. 8. Heidelb. à 18 Ngr.
Hausmann, J. Fr. L., Handb. d. Mineralogie. 2. Th. letzte Abth. gr. 8. Göttingen. 2⅔ Thlr.
Hoffmann, Joh. Jos. Ign., Beschreibung eines einfachen Papierelektrophors. 8. Aschaffenburg. 3¾ Ngr.
Humboldt, Kosmos. 2 Bde. gr. 8. Stuttgart. à 2⅔ Thlr.
Jahn, Abriss der organ. Chemie. 2. Ausg. gr. 8. Leipzig. 12 Ngr.
Jahreshefte, würtembergische naturwissenschaftliche. Herausgeg. v. Mohl, Plieninger, Fehling, Menzel u. Krauss. 3. Jahrg. 2. Hft. gr. 8. Stuttgart. ¾ Thlr.
Jahresbericht des naturwissenschaftlichen Vereins zu Posen für 1846, herausgeg. von H. Loew. gr. 4. Posen. 12 Ngr.
Jahresbericht über die Fortschritte d. Pharmacie in allen Ländern. Herausgegeben v. Scheerer, Heidenreich u. Wiggers. 6. Jahrg. 4. Erlangen. 2 Thlr. 4 Ngr.
Knapp, F., Lehrbuch d. chem. Technologie. 8. u. 9. Lief. gr. 8. Braunschw. à 12½ Ngr.
König, H., Grundzüge d. Pharmacie. gr. 8. Quedlinburg. ⅓ Thlr.
Liebig, J., chemische Untersuchung über d. Fleisch u. seine Zubereitung als Nahrungsmittel. gr. 8. Heidelberg. ⅚ Thlr.
Loth, Grundriss der system. Chemie. gr. 8. Leipzig. ⅚ Thlr.

Lucas, H., Explorations scientifiques de l'Algérie pendant les années 1840—42. (*Scienc. physiques. Zoologie. Hist. naturelle.*) 8. *Paris.*
Mitscherlich, E., Lehrb. der Chemie. 2 Bde. 4. Aufl. gr. 8. Berlin. 4 Thlr.
Mohr, Frdr., Lehrb. d. pharm. Technik. gr. 8. Braunschweig. 2½ Thlr.
Morton, W. F. G., Mémoire sur la découverte du nouvel emploi de l'éther sulfurique. 8. *Paris.*
Mulder, Versuch einer allgemeinen physiolog. Chemie, übers. von Moleschott. 8. Lief. gr. 8. Heidelberg. 12 Ngr.
Pelouze, J. et E. Fremy, Cours de Chimie général. T. I. 8. *Paris.*
Pharmacopöe, Preussische, übers. v. Gurte. gr. 8. Berlin. 1 Thlr.
Rammelsberg, Handwörterbuch d. chemischen Theils der Mineralogie. 3 Supplem. gr. 8. Berlin. à 1 Thlr.
Reynard Perin, Blanchiment, coloration et conservation des bois. 4. *Paris.*
Regnault, V., Cours élémentaire de Chimie. 8. *Paris.*
Riffault, Vergnaud, Fontenelle et Thillage, nouveau manuel complet du teinturier. 8. *Paris.* 3 *Frc.* 50 *Cent.*
Séance de rentrée de pharmacie pour l'excereice 1847. 8. *Paris.*
Siller, C. Fr. Ed., Lehrbuch der Pharmacie. 2. Aufl. 1. Bd. 1. Lief. gr. 8. Dorpat. 1 Thlr.
Snow, J., On the Inhalation of the Vapour of Ether in Surgical Operations. 8. *London.* 3 *Sh.* 6 *d.*
Stöckhardt, Jul. Ad., die Schule der Chemie. 3. Aufl. 2. Lief. 8. Braunschweig. à 1 Thlr.
Stöcklein, R., Synonymwörterbuch der pharmaceutischen Präparate etc. 1. Lief. gr. 8. Berlin. ⅓ Thlr.
Tschudi, J. J. v., die Kockelskörner und das Picrotoxin. gr. 8. St. Gallen. ⅔ Thlr.
Turner, Chemistry. Part 2. *organic.* 8. London. 15 Sh.
Völcker, chem. Untersuchung d. Schildpatts. gr. 8. Frankfurt a. M. 12½ Ngr.
Weber, F. A., die Arzneimittellehre der 6. Ausg. der preuss. Pharmacopöe, tabellarisch geordnet. gr. 8. Leipzig. ¼ Thlr.
Weltzien, F. A., Vorträge über Chemie. gr. 8. Karlsruhe. ⅓ Thlr.
Wittstein, G. C., Vollständiges etymol.-chem. Handwörterbuch. 8.—10. Lief. gr. 8. München. ⅛ Thlr.
Zeitschrift, allgem. pharmaceutische, herausgeg. von Wilib. Artus. 3. Bd. 3. Hft. gr. 8. Weimar. à ¾ Thlr.

Zeitschriften.

American Journal of Science, cond. by Silliman. Vol. IV.

Ueber einige besondere Eigenschaften des Kautschoucks, die zur Erklärung der Abhängigkeit der Elasticität von der freien und gebundenen Wärme fester Körper dienen können, von G. Page. S. 341—344.
Ueber die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf salpetrigsaures Aethyloxyd, von S. Hunt. 350—353.
Ueber einige Gesetze der Cohäsionskraft, von J. D. Dana. 364—385.
Ueber die Erzeugung des Lichts durch Hitze, von W. Draper. 388—302.

Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausg. v. Wöhler u. Liebig. Bd. LXIII.

Zucker im Hühnereiweiss, von Dr. Budge. S. 127.
Anwendung des Chloroforms bei chirurgischen Operationen, von Prof. Simpson zu Edinburg. 121—126.

Annales de Chim. et de Phys. III. Sér. T. XX.

Neue Methode, das Leder zu gerben, von A. Turnbull. S. 74—76.

Tome XXI.

Ueber die Abhängigkeit des spec. Gew. von der Krystallform und Dichtigkeit der Körper, von Filhol. S. 415—439.
Verbesserung der Photographie auf Papier, von Blanquart-Évrard. 447—448.

Tome XXII.

Krystallographische Untersuchungen, von J. Nicklès. S. 31—38.
Ueber die Fähigkeit die Wärme zu leiten bei krystallisirten Körpern, von H. de Senarmont. 179—211.

Annalen der Physik u. Chemie, herausg. v. Poggendorff. Bd. LXXII.

Ueber die Volta'sche Gasbatterie, von R. Grove. S. 369—407.

Band LXXIII.

Elektrodynamische Maassbestimmungen, von W. Weber. S. 193—241.
Ueber die Erregung und Wirkung des Diamagnetismus nach den Gesetzen inducirter Ströme, von W. Weber. 241—256.
Ueber die diamagnetischen Eigenschaften der Flamme, von Faraday. 256—286.
Ueber die Bewegung der Flamme unter elektromagnetischem Einflusse, von Zantedeschi. 286—290.
Ueber die elektrometrische Kraft der Daniell'schen Kette. 290—298.
Ueber galvanische Wasserzersetzung etc., von Demselben. 298—307.
Kritisches über elektrische Flammen- u. Spitzenwirkung, von P. Riess. 307—313.
Betrachtungen über die Vorgänge im galvan. Strome, von Poggendorff. 337—367.
Ueber die Abhängigkeit des Leitungswiderstandes von der Temperatur, von Müller. 434—442.
Ueber diamagnetische Polarität, von Poggendorff. 475 - 479.

Archiv der Pharmacie. 2. *R. Band LII.*

Prüfung der in der *Pharm. bor. Ed. V.* aufgeführten Bereitungsmethoden etc., von Herzog. S. 5—16.
Kleinere Mittheilungen aus der pharm. Praxis, von Dr. Menrer. 261 263.
Ueber Phosphorsäurebereitung, von Dr. Hartung-Schwarzkopf. 288—289.

Chemical Gazette. 1847.

Verbesserungen in der Bleiweissfabrication, von Rh. Lothman. S. 376.
Verbessungen im Kupferansschmelzen, von J. Napier. 435—436.

Comptes rendus. Tome XXV.

Ueber die Vegetation der *Botrytis infestans*, von Payen. S. 521—524.
Ueber ein mechanisches Verfahren, die Zusammensetzung der Gebirgsarten zu bestimmen, von Delesse. 544—545.
Notiz über galvan. Vergoldung, von Ruolz. 555.
Ueber eine neue metallurgische Behandlung der Kupfererze, v. Rivot u. Phillips. 739—747.
Ueber galvanische Vergoldung, von Barral. 760—761.

Journal de Chim. médicale. III. Sér. Tome III.

Ueber Eisenoxyd und Talkerde als Gegengift bei Arsenvergiftungen, von Caventou, S. 534—536.
Ueber Prüfung der Eisenfeile, von Gobley. 539—542.
Fernere Notiz über Eisenoxyd und Talkerde als Gegengift bei Arsenvergiftungen, von Caventou. 15—20.

Journal de Pharm. et de Chim. III. Sér. Tome XII.

Nachweisung der schwefligen Säure in der Essigsäure und Salzsäure, von Laroque. S. 170—174.
Bemerkungen über die Abhandlung von Ponmarède u. Figuier, v. Fremy. 174—175.
Ueber die adstringirenden Säfte, von Guibourt. 183—200. 267—282.
Ueber Gährung, von Blondeau. 244—261. 336—343.
Ueber die Bereitung der moussirenden citronens. Talkerdelimonade, von Rabourdin. 413—416.

Journal f. prakt. Chemie. Band XLII.

Untersuchung über den Process der engl. Roheisenbereitung, von Bunsen u. Playfair. S. 145—189. 257—275.
Ueber d. rothen Schneefall mit Föhn im Pulsterthale etc., v. Ehrenberg. 217—233.

Jahrbuch f. prakt. Pharmacie. Band XV.

Beiträge zur Monographie des officinellen Malagaweins, v. Fr. Meyer. S. 201-221.
Mittheilungen versch. pharmac. Inhalts, von Walz. 221—232.
Ueber Aether phosphoratus, von Riegel. 232.
Die Weintraube in versch. Reifeperioden untersucht, von F. Walz. 289—298.
Ueber Gegengifte im Allgemeinen und gegen Arsen ins Besondere, von E. Riegel. 298—311.
Ueber die Wirkung des Düngers und über eine vortheilhafte Anfertigung desselben, von Reinsch. 345—363.
Ueber die Bereitung der Essignaphths, von Winkler. 368—370.
Mittheilungen verschiedenen pharmac. Inhalts, von Dr. Walz. 370—377.

Jahrbücher der gesammten Medicin, herausgegeben von Schmidt. Jahrg. 1848.

Chemische Gründe gegen d. Zellenbildungsprocess in Exsudaten, v. Zimmermann. S. 281.
Ueber die betäubende Wirkung des Chloroforms, von Simpson. 304.

Jahrbücher, medicinische, des österreichischen Staates, herausg. von v. Well. 1847.

Beiträge zur Lehre von den Nahrungsmitteln, von Pleischel. S. 179.
Ueber Vergiftung durch Aetzammoniak, von Maeher. 191

Pharmaceutical Journal. Vol. VII.

Ueber Kartoffelkrankheit, von J. Parkin. S. 246.
Ueber *Rhus metopium*, von Hamilton. 270—277.

Philosophic. Magaz. and Journ. of Science. III. Ser. Vol. 31.

Versuche mit galvanischen Elementen, die in reines Wasser und Wasserstoffsuperoxyd getaucht waren, von Richard Adie. S. 350—356.
Ueber Diamagnetismus der Flammen und Gase, von Faradsy. 401.

Repertorium für die Pharmacie, v. Buchner. Band XLVII.

Ueber Protein, von Mulder, übersetzt von J. Müller. S. 145—169.
Ueber elastisches Gewebe, von G. J. Mulder, übers. von J. Müller. 169—180.
Ueber den rothen Meteorstaub, der am 31. März 1847 im Pulsterthale fiel, v. Jos. Oelbacher. 212—225. und von Buchner. 225—243.

Vierteljahrsschrift f. die prakt. Heilkunde. V. Jahrg. 1848. *2. Band.*

Pharmakologische Abhandlung, von Reiss u. Bauer. II. Abth. S. 8—33.
Ueber Chloroform. III. Abth. 131.

Wochenschrift, österreichische medicinische; herausgegeben von v. Well. 1848.

Der Mannit and seine Anwendung als Heilmittel, von Netwald. S. 1260—1275.

Zeitschrift f. rationelle Medicin, herausgeg. von Henle u. Pfeufer. Band 6.

Ueber die Wirkung des Schwefeläthers (Auszug aus den Protocollen des Vereins deutscher Aerzte zu Paris), von Reclam. S. 38—58.
Ueber die Wirkung des Schwefeläthers, von Pickford. 66—75.
Beiträge zur Arsenikvergiftung, von Schaper. 102—117.
Versuch einer Classification der Arzneimittel, von Falk. 204.

Kleinere Mittheilungen.

Ueber Schwefelsäurebereitung mit Hülfe von Bimstein, nach Schneider. Der Verf. giebt in einer kurzen Notiz an, dass er mit Hülfe von Bimstein, als einem porösen Körper, im Stande sei, die schweflige Säure unmittelbar in Schwefelsäure zu verwandeln, so dass das Verfahren zur Fabrication einer Schwefelsäure von 66° Baumé, ohne Bedürfniss der Bleikammern und des Platinkessels zur Concentration, dienen kann. (*Compt. rend. XXV. p.* 931.)

Ueber Verfälschung des Chinoidins, von Winkler. Nach Winkler kommt aus Italien ein Chinoidin, was nur ¹/₄ des Gew. wirklichen Chinoidins enthält. Die Hauptmasse ist ein braunrothes Extract, was mit dem aus der *China nova* Aehnlichkeit hat. (*Buchn. Rep. Bd. XLVIII. S.* 387.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Pharmaceutisches Central Blatt.



8. März 1848. № 11.

Redaction: *Dr.* W. Knop.

Ueber Asparagin und Asparaginsäure, von Piria.

Piria zeigt in der folgenden Abhandlung: 1) dass das Asparagin, was 1815 von Robiquet und Vauquelin im Spargel entdeckt und später in vielen anderen Pflanzen, der Althea, Kartoffel, Runkelrübe und im Dunklen gekeimten Wicken etc. gefunden wurde, unter allen Pflanzen am reichlichsten in der Wicke enthalten ist; 2) dass das Asparagin im Wickensamen nicht präexistirt und sich erst beim Keimen sowohl im Dunklen als am Lichte entwickelt und zur Blüthezeit der Pflanzen wieder verschwindet; 3) dass das Asparagin eine Säure und nicht, wie man bisher annahm, ein neutraler Körper ist; es treibt aus essigsaurem Kupferoxyd die Säure aus; 4) dass in Wasser gelöstes Asparagin bei Gegenwart von Wickensaft in eine Art Gährung übergeht, wobei es unter Aufnahme von 4 Aeq. Wasserstoff und 2 Aeq. Sauerstoff bernsteinsaures Ammoniak bildet; 5) dass derselbe Körper beim Kochen mit untersalpetersäurefreier Salpetersäure oder Salzsäure sich in Ammoniak und Asparaginsäure, beim Schmelzen mit Kalihydrat dagegen unter Wasserstoffentwickelung in Ammoniak, Essigsäure und Oxalsäure verwandelt; 6) dass das Asparagin und die Asparaginsäure bei Behandlung mit Untersalpetersäure sich nach Art der Amide in Wasser, Stickstoff und in Aepfelsäure verwandelt, so dass man beide als zwei Amide der Aepfelsäure ansehen kann, die den Amiden der Oxalsäure, nämlich dem Oxamid und der Oxaminsäure, entsprechen.

Die Darstellung des Asparagins bestand sehr einfach darin, dass der Saft der Pflanze bis zum Sieden erhitzt und, vom ausgeschiedenen Eiweiss befreit, eingedampft wurde. Die in dem syrupdicken Rückstande ausgebildeten Krystalle wurden gesammelt und durch Umkrystallisiren gereinigt. Bei diesem Verfahren erhielt man aus den Samenkörnern durchaus keine Spur von Asparagin. Dagegen lieferten junge 0,6 m. hohe Pflanzen, welche in einer dunklen Kammer aus Samen gezogen waren, und ebenfalls junge unter freiem Himmel gezogene Wicken eine sehr reichliche Menge der schönsten Krystalle, die denen vom Candiszucker vollkommen ähnlich waren. Weiter entwickelte Pflanzen, die bereits Blüthenknospen angesetzt hatten, lieferten nur eine Spur Asparagin, und in bereits fructificirenden Wicken fand sich gar kein Asparagin mehr. Die Analyse des aus der Wicke dargestellten Asparagins ergab 31,80 Kohle, 6,85 Wasserstoff, 18,84 Stickstoff und 42,51 Sauerstoff, was mit der bekannten Zusammensetzung dieses Körper übereinstimmt.

Asparaginkupferoxyd. $C_8 H_7 N_2 O_5$, CuO. Das Asparagin röthet Lackmus und treibt die Essigsäure aus dem essigsauren Kupferoxyd aus. Erhitzt man Kupferoxyd mit der Lösung von Asparagin in Wasser, oder giesst man eine heisse concentrirte Asparaginlösung in eine ebenfalls heisse und concentrirte Lösung von essigsaurem Kupferoxyd, so fällt bald ein hellblauer Niederschlag einer Verbindung vom Asparagin mit Kupferoxyd, die in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser wenig, in Säuren und Ammoniak leicht löslich ist. Bei 120° verliert diese Verbindung kein Wasser, bei höherer Temperatur entwickelt sich ein Ammoniakstrom. Aus der nachfolgenden Analyse derselben ersieht man, dass das bei 100° getrocknete, bisher als wasserfrei betrachtete, Asparagin $C_8 H_8 N_2 O_6$ noch 1 Atom durch Metalloxyd vertretbares Wasser enthält.

C	29,30	29,42	29.35	8	29,50
H	4,41	4,51	4,36	7	4,30
N	17,25	17,25	17,25	2	17,21
O	24,64	24,43	24,65	5	24,58
CuO	24,40	24,38	24,39	1	24,41
	100,00	100,00	100,00		100,00.

Um mit Sicherheit bestimmen zu können, ob in dieser Verbindung wirklich unverändertes Asparagin enthalten sei, wurde eine Quantität derselben in Wasser zertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der filtrirten, sauer reagirenden Flüssigkeit schossen Asparaginkrystalle in unveränderter Form an, deren Analyse wiederum 32,09 Kohle, 6,79 Wasserstoff, 18,80 Stickstoff und 42,32 Sauerstoff ergab. Dieses ist die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Asparagins, dessen Formel daher, wenn die der Kupferoxydverbindung $= C_8 H_7 N_2 O_5$, CuO ist $= C_8 H_7 N_2 O_5 + HO$ zu schreiben ist.

Wirkung der Fermente auf Asparagin. Während durchaus reines Asparagin sich in seiner Lösung in Wasser ganz unver-

ändert erhält, zersetzt es sich, wenn man durch Wickensaft noch gefärbte Krystalle löst, oder noch leichter, wenn man Wickensaft hinzufügt, nach einiger Zeit; seine Lösung verliert die saure Reaction und wird schwach alkalisch, verbreitet den Geruch faulender Thiersubstanzen und bedeckt sich an der Oberfläche mit einer weissen schleimigen Haut, in der man eine Menge Infusorien findet. Nach Verlauf einer gewissen Zeit ist das Asparagin völlig verschwunden und man findet statt dessen bernsteinsaures Ammoniak, oder wenigstens eine Substanz, die bei der Behandlung mit Säuren in dessen beide Bestandtheile zerfällt. Beide findet man in dem Rückstande, welcher nach dem Abdampfen der mit Salzsäure versetzten Flüssigkeit hinterbleibt. Die als Bernsteinsäure erkannte Säure ergab nämlich bei der Analyse:

C	40,27	40,40	4	40,68
H	5,28	5,16	3	5,08
O	54,45	54,44	4	54,24
	100,00	100,00		100,00.

Subtrahirt man von den Elementen $C_8 H_{12} N_2 O_8$ (bernsts. Ammon.) die des Asparagins $C_8 H_8 N_2 O_6$, so bleiben $H_4 O_2 = 2 HO + H_2$, woraus hervorgeht, dass das Asparagin 2 Aeq. Wasser und 2 Aeq. Wasserstoff aufnimmt, um sich in bernsteinsaures Ammoniak zu verwandeln. Oxydirende Mittel führen das bernsteinsaure Ammoniak nicht wieder in Asparagin zurück.

Wirkung der Säuren und Alkalien auf Asparagin. Es ist bekannt, dass Asparagin unter dem Einflusse von Säuren und Basen sich in Ammoniak und Asparaginsäure $C_8 H_7 NO_8$ verwandelt. Piria erhielt, als er krystallisirtes Asparagin mit Salzsäure eindampfte, im Rückstande Salmiak und Asparaginsäure, die sich bei nochmaliger Behandlung mit Salzsäure nicht veränderte. Doch löst sie sich in Salzsäure sehr leicht, so dass sie erst aus syrupdicken Flüssigkeiten krystallisirt, während sie in kaltem Wasser schwer löslich ist. Sie hält die Salzsäure sehr hartnäckig zurück und bildet, wenn man sie bei 100° getrocknet hat, eine wasseranziehende, immer noch salzsäurehaltige Masse. Es ist angegeben, dass bei diesem Verfahren eine neue Säure entstände, vielleicht hat dieses Verhalten einer salzsauren Asparaginsäure zu einem Irrthum verleitet. Bei Behandlung des Asparagins mit reiner Salpetersäure von mittlerer Concentration bildete sich salpetersaures Ammoniak und Asparaginsäure. Enthält die Salpetersäure Untersalpetersäure, so entstehen andere Producte. Die Analyse der durch Salpetersäure erzeugten Asparaginsäure stimmt, wie man aus den folgenden Zahlen sieht, mit denen anderer Chemiker überein.

C	35,99	8	36,09
H	5,47	7	5,26
N	10,78	1	10,73
O	47,76	8	48,12
	100,00		100,00.

Tröpfelt man in die mit Ammoniak neutralisirte Flüssigkeit, welche man bei der Behandlung von Asparagin mit Salpetersäure erhält, salpetersaures Bleioxyd, so entsteht ein Doppelsalz von asparaginsaurem und salpetersaurem Bleioxyd, was schwer löslich ist, Aehnlichkeit mit dem krystallisirten ameisensauren Bleioxyd hat und beim Erhitzen schwach verpufft. Es verliert bei 150° im trocknen Luftstrome nichts an Gewicht und hat der unten angegebenen Analyse zufolge die Zusammensetzung $2\ PbO + C_8\ H_6\ N_2\ O_{12} = PbO, HO + C_8\ H_5\ NO_6 + PbO, NO_5$. Die Entstehung dieses Doppelsalzes scheint indessen sehr von bestimmten Verhältnissen der Componenten und der Concentration der Flüssigkeit abhängig zu sein, denn es gelang später, bei wiederholten Versuchen, nicht, dasselbe wieder zu erzeugen. Die Resultate der Analyse dieses Doppelsalzes sind:

C	11,96	12,00	8	11,97
H	1,63	1,62	6	1,49
N	7,36	7,21	2	6,98
O	23,57	23,72	12	23,94
PbO	55,48	55,45	2	55,62
	100,00	100,00		100,00.

Es ist schon vorhin angegeben, dass untersalpetersäurehaltige Salpetersäure andere Producte liefert. Es entwickelt sich nämlich Stickgas, was einerseits vom bei der Zersetzung des Asparagins in Asparaginsäure und Ammoniak gebildeten und weiter zersetzten Ammoniak herrührt, andererseits aber aus der Asparaginsäure austritt, da dieselbe auch für sich mit salpetriger Säure Stickgas entwickelt. Es liess sich daher vermuthen, dass Asparagin und Asparaginsäure ein und dieselbe Gruppe organischer Elemente mit verschiedenen Mengen Ammoniak gepaart enthielten. Es wurden zur Prüfung 17,5 Grm. Asparagin in 70 Grm. Salpetersäure von 25° Baumé aufgelöst, worauf man einen Strom von Stickoxydgas in die Lösung leitete. Es trat unmittelbar eine Reaction ein, die sehr bald lebhaft wurde, während die Temperatur um einige Grade stieg. Man setzte das Einleiten des Stickoxyds so lange fort, bis sich kein Gas mehr entwickelte. Die Flüssigkeit war nun durch ihren Gehalt an salpetriger Säure stark grün gefärbt, und wurde durch Marmorstücke gesättigt. Bleizuckerlösung fällte aus der noch schwach sauren Flüssigkeit einen weissen Niederschlag, der sich in der Flüssigkeit bald zusammenzog und endlich perlmutterglänzend und krystallinisch wurde. Als diese Krystalle mit heissem Wasser behandelt wurden, löste sich der geringere Theil auf und schied sich in Krystallen wieder aus, als die Lösung erkaltete. Der grössere Theil blieb ungelöst zurück und stellte eine unvollkommen geschmolzene, gelbe, klebrige Masse dar. Aus diesem Verhalten konnte man diese Substanz als äpfelsaures Bleioxyd erkennen. Nach Zerlegung derselben mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen der Flüssigkeit erhielt man einen Rückstand, der alle Eigenschaften der Aepfelsäure hatte. Eine Analyse

der Bleiverbindung ergab ausserdem die folgenden Zahlen, die der Formel $2\ PbO + C_8\ H_4\ O_8 + 6\ HO$ entsprechen:

C	12,21	12,18	8	12,21
H	2,47	2,52	10	2,54
O	28,66	28,64	14	28,51
PbO	56,66	56,66	2	56,74
	100,00	100.00		100,00.

Aus allem Bisherigen muss man schliessen, dass die Salzsäure und Salpetersäure das Asparagin unter Witwirkung von Wärme nicht weiter als in Asparaginsäure verwandeln, während beide durch salpetrige Säure mit grösster Leichtigkeit in Aepfelsäure verwandelt werden, wobei Stickgas austritt. Addirt man zu den Elementen der krystallisirten Asparaginsäure ($C_8\ H_7\ NO_8$) 2 Aeq. Wasser, so erhält man die Zusammensetzung des zweifach äpfelsauren Ammoniaks: $C_8\ H_7\ NO_8 + 2\ HO = C_8\ H_4\ O_8,\ HO,\ NH_4\ O$. Andererseits erhält man die Zusammensetzung des neutralen äpfelsauren Ammoniaks, wenn man zu denen des Asparagins 4 Aeq. Wasser hinzuaddirt. $C_8\ H_8\ N_2\ O_6 + 4\ HO = C_8\ H_4\ O_8,\ 2\ NH_4\ O$. Man kann das Asparagin und die Asparaginsäure daher als zwei Amide der Aepfelsäure betrachten. Die Entwickelung von Stickgas, oder überhaupt die Reaction der salpetrigen Säure, erklärt sich leicht aus dem Verhalten dieser Säure zu Ammoniak im Entstehungsmomente. Es existirt daher zwischen Aepfelsäure, Asparaginsäure und Asparagin dieselbe Beziehung, wie zwischen Oxalsäure, Oxaminsäure und Oxamid. Man hat:

$C_4\ NH_5\ O_8$ zweif. oxal. Amm. — 2 HO = $C_4\ NH_3\ O_6$ Oxaminsäure
$C_4\ N_2\ H_8\ O_8$ einf. oxals. Amm. — 4 HO = $C_4\ N_2 H_4\ O_4$ Oxamid
$C_8\ NH_9\ O_{10}$ zweif. äpfels. Amm. — 2 HO = $C_8 NH_7 O_8$ Asparaginsäure
$C_8\ N_2 H_{12}\ O_{10}$ neutr. äpfels. Amm. — 4 HO = $C_8\ N_2 H_8\ O_6$ Asparagin.

Zur Prüfung verglich der Verf. das Verhalten der salpetrigen Säure zum Oxamid, Succinamid und Butyramid. In allen Fällen entwickelte sich Stickstoff, und es bildeten sich Oxalsäure, Bernsteinsäure und Buttersäure. Es scheint daher, dass diese Reaction allen Amiden eigen ist, und es lässt sich voraussehen, dass man durch Einwirkung von salpetriger Säure auf andere stickstoffhaltige Körper wichtige Resultate erhalten wird. Besonders ist die Leichtigkeit, mit welcher eine solche Umsetzung stattfindet, zu beachten. Durch Säuren und Alkalien verwandeln sich die Amide oft erst bei höherer Temperatur in Ammoniaksalze. Durch salpetrige Säure liefern sie schon bei gewöhnlicher Temperatur die Säure, aus der sie entstanden sind. So verhält es sich auch mit der Asparaginsäure: sie liefert mit salpetriger Säure unter Stickstoffentwickelung sehr leicht Aepfelsäure, während sie sich beim Schmelzen mit Kali nur unvollkommen und schwierig umwandelt, indem die Temperatur, bei welcher sie in Ammoniak und Aepfelsäure zerfällt, so hoch liegt, dass letztere selbst zersetzt wird und Essigsäure und Ameisensäure bildet. Bei Anwendung eines Ueberschusses von Kali konnte nämlich niemals Aepfelsäure im Rückstande gefunden werden, dagegen

enthielt derselbe, wenn man die Behandlung, sobald die Ammoniakentwickelung aufhörte, unterbrach, stets essigsaures und oxalsaures Kali. (*Ann. d. Chim. et de Phys.* 3. *Sér. T. XXII. p.* 160—179.)

Mineralogische Notizen, von Marignac.

Mit dem Namen Liebenerit hat man ein in der Nähe von Forno vorkommendes Mineral bezeichnet, was sich am Monte Viesena in einem rothen Feldspath findet. Es scheint, dass dieses Mineral seit langer Zeit in Tyrol bekannt war. Es ist krystallinisch und bildet kleine sechsseitige Prismen, die oft zu sechsseitigen Tafeln verkürzt sind. So viel sich bestimmen liess, sind die Winkel 120° und steht die Basis des Prismas rechtwinklig auf der Achse, übrigens zeigen die Krystalle weiter keine Modificationen. Sie haben eine helle, grünlichgraue Farbe und sind in kleinen Splittern durchscheinend. Der Bruch ist muschlig, schwach fettglänzend. Eine deutliche Spaltbarkeit ist nicht vorhanden, doch scheint sie vorzugsweise den Flächen des Prismas parallel zu sein. Das spec. Gewicht der Krystalle ist bei 18° = 2,814. Ihre Härte liegt zwischen der des Kalkspaths und der des Flussspaths, ist also = 3,5. Im Glasröhrchen erhitzt, entweicht etwas Wasser, vor dem Löthrohre frittet es, ohne zur Kugel zu schmelzen. Durch Salzsäure wird es nur unvollkommen aufgeschlossen, es entwickelt einige Gasblasen, doch sind sie so gering, dass sie bei der Analyse vernachlässigt wurden. Die folgenden Analysen dieses Minerals führen zu der Formel: $3\ RO + 2\ SiO_3 + 6\ (Al_2\ O_3\ SiO_3) + 5\ HO$.

	I.	II.	III.	Mittel.	Sauerstoff.	
Kieselerde	45,03	44,19	44,76	44,66	23,21	8,14
Thonerde	36,42	36,77	36,34	36,51	17,09	6,00
Eisenoxyd	1,70	1,71	1,83	1,75	0,39	1,00
Talkerde	1,54	1,39	1,27	1,40	1,54	
Kali	—	9,79	10,00	9,90	1,68	
Natron	—	1,00	0,84	0,92	0,24	
Wasser u. Kohlens.	—	5,15	4,96	5,05	4,49	1,57
		100,00	100,00	100,19.		

Man sieht hieraus, dass der Liebenerit dem Pinit sehr nahe steht. Man kann bei der variablen Zusammensetzung dieses letzteren Minerals die des Liebenerits vielleicht als eine Gränze ansehen, welcher die erstere sich nähert. Unter allen bekannten Mineralen stimmt indessen obige Formel am nächsten mit der des Rosits von Svanberg überein. Der Sauerstoffgehalt der Basen oder des Wassers steht nämlich im Rosit, wenn sie in derselben Reihefolge, wie sie in der vorstehenden Analyse geschrieben wurden, aufgeführt werden, in folgendem Verhältnisse: 8 : 6 : 1 : 2. Diese Verhältnisse weichen also nur in Hinsicht des Wassers ab. Der Rosit ist aber nicht krystallinisch; die Zusammensetzung des Gieseckit's

von Grönland weicht gleichfalls nicht sehr von der des Liebenerit's ab, und in Hinsicht der Krystallformen stimmen beide Minerale mit einander überein.

Krystallisirter Diaspor vom St. Gotthard. Vor einigen Jahren beschrieb Haidinger einen blättrig krystallisirten Diaspor von Schemnitz, dessen Zusammensetzung nach Löwe mit der des sibirischen übereinstimmt. Dasselbe Mineral findet sich auch am St. Gotthard, wo es den rosenfarbenen Korund im körnigen Dolomit von Campo-Longo begleitet. Es bildet daselbst kleine farblose blassgelbe Krystalle, die der Länge nach gestreift sind, wodurch sie mit den Topaskrystallen Aehnlichkeit bekommen. Diese Diasporkrystalle überziehen und durchdringen zuweilen die Krystalle des Korunds. Eine Winkelmessung ergab die vollkommene Identität dieser Krystalle mit denen von Schemnitz, die von Haidinger gemessen wurden. Das chemische Verhalten stimmt gleichfalls mit dem dieses letzteren Minerals überein.

Eine neue Form des Turmalins. Ein wahrscheinlich aus der Dauphiné stammender quarz- und anatasführender Turmalin besteht aus Krystallen, die von 12 längsgestreiften Flächen eingeschlossen sind. Die vollkommen farblosen und durchsichtigen Krystalle ritzen Glas, den Quarz nicht, und sind vor dem Löthrohre unveränderlich. Nur das nicht aufsitzende Ende des Prismas ist ausgebildet, es zeigt mindestens drei verschiedene Systeme von Modificationen, von denen indessen keins bisher beim Turmalin beobachtet wurde. Alle aber lassen sich, der im Originale angegebenen Winkelmessung zufolge, auf das Grundprisma des Turmalins zurückführen.

Ein metamorphosirter Pleonast. Bei Monzoni im Fassathale in Tyrol findet man eine weisse erdige Substanz, oft in ziemlich grossen octaëdrischen Massen, die unter dem Namen Steatit bekannt ist. Man nimmt meistens an, dass sie durch eine Metamorphose der Krystalle des Pleonasts entstehen, von dem man an demselben Orte allerdings noch oft unveränderte Exemplare findet. Die Analyse dieser Substanz führte zu folgendem Ergebnisse, dem eine frühere Analyse von Stadler nachgesetzt ist.

		Sauerstoff.		Sauerstoff.	Analyse n. Stadler.
Kieselerde	31,10	16,16	—	16	37,5
Thonerde	17,50	8,20	9,03	9	15,7
Eisenoxyd	2,76	0,83			4,6
Talkerde	29,69	11,62	13,11	13	25,8
Kalk	5,56	1,59			8,7
Wasser	13,67	12,15	—	12	6,0
Manganoxyd	—	—	—	—	1,7
					100,0.

Bei Vergleichung dieser beiden Analysen findet man eine grosse Abweichung in der Zusammensetzung. Man kann daher aus denselben nicht wohl einen Schluss auf die Ursache der Entstehung die-

ses Minerals ziehen. Namentlich ist die Verschiedenheit im Wassergehalte auffallend, die nicht etwa durch die Art der Analysen bedingt ist, da STADLER über Schwefelsäure getrocknete Substanz, MARIGNAC über Schwefelsäure und im leeren Raume getrocknete anwandte. Der für dieses Mineral gebräuchliche Name Steatit ist der Analyse zufolge unpassend, wiewohl sie keine weitere Sicherheit darbietet, das Mineral an ein anderes anzureihen.

Ausser dem hier Mitgetheilten enthält das Original noch die krystallographische Beschreibung und Zeichnung eines einaxigen Glimmers vom Vesuv, und eines zweiaxigen von Binnen in Valais, die so vollkommen ausgebildet waren, dass sie eine genaue Messung zuliessen. Eine Analyse wurde nicht angestellt. (*Biblioth. univers. de Genéve. IV. Sér. T. VI. p.* 293—304.)

Ueber die Chrysamminsäure, von MULDER.

MULDER hat eine Reihe von chrysamminsauren Salzen untersucht, wonach sich für diese Säure die Formel $C_{14}\ H\ N_2\ O_{11} + HO$ ergiebt. SCHUNCK hat dafür die Formel $C_{15}\ HN_2\ O_{12} + HO$ aufgestellt. Die in nachstehenden Formeln angegebenen Wassermengen drücken das im lufttrocknen Zustande darin enthaltene Wasser vollständig aus, was beim Trocknen bei 145—155° entweicht. Diese Salze verlieren ihr Wasser im Allgemeinen schwierig. Das Barytsalz behält z. B. bei 110° noch 2 Atome. Die Salze haben nach MULDER's Analysen folgende Zusammensetzung:

Das chrysammins. Kali	$= C_{14}\ H\ N_2\ O_{11} + KO + 3\ HO$
Das „ „ Natron	$= C_{14}\ H\ N_2\ O_{11} + NaO + 3\ HO$
Der „ „ Baryt	$= C_{14}\ H\ N_2\ O_{11} + BO + 5\ HO$
Der „ „ Kalk	$= C_{14}\ H\ N_2\ O_{11} + CaO + 6\ HO$
Die „ „ Talkerde	$= C_{14}\ H\ N_2\ O_{11} + MgO + 6\ HO$
Das „ „ Manganoxydul	$= C_{14}\ H\ N_2\ O_{11} + MnO + 5\ HO$
Das „ „ Kupferoxyd	$= C_{14}\ H\ N_2\ O_{11} + CuO + 4\ HO$
Das neutr. chrysammins. Bleioxyd	$= C_{14}\ H\ N_2\ O_{11} + PbO + 5\ HO$
Das bas. „ „ „ „	$= C_{14}\ H\ N_2\ O_{11} + 2\ PbO.$

Die Chrysamminsäure ist eine starke Säure, ihre Salze explodiren beim Erhitzen. Behandelt man die trockne Säure bei 100° mit trocknem Ammoniak, so tritt Wasser aus, während das Ammoniak aufgenommen wird. Die für den Wasserverlust und die Gewichtszunahme durch das Ammoniak gefundenen Zahlen zeigen, dass 1 Aeq. des Wassers durch 1 Aeq. Ammoniak ersetzt wird, das Product ist nämlich $C_{14}\ H_2\ N_2\ O_{12} - HO + NH_3 = C_{14}\ H_4\ N_3\ O_{11}$.

Das Amid dieser Säure, das Chrysammid, hat auch der Analyse zufolge die Zusammensetzung $C_{14}\ H_4\ N_3\ O_{11}$. ROBIQUET hat es (Centralbl. 1846. S. 868) *Acide Chrysammamique* genannt und dafür die Formel $C_{30}\ H_6\ N_5\ O_{23}$ gegeben. Es muss, da diese Formel nicht richtig ist, auch die seines Chrysammalids fehlerhaft sein. Aus den angegebenen Resultaten stellt sich eine grosse Aehnlichkeit

zwischen Chrysamminsäure und Anilinsäure heraus. Chrysamminsäure = C_{14} HN_2 O_{11}, Anilinsäure = C_{14} H_4 N O_9. Zieht man von der Zusammensetzung der ersteren NO_5 ab, so hat man C_{14} H N O_6, d. i. Anilinsäure — 3 HO. Die Anilinsäure giebt nach Cahours ein Amid, dessen Bildungsweise folgende ist: C_{14} H_4 N O_9 + N H_3 — HO, die daher der oben für das Chrysammid angegebenen gleich ist.

Es ist nach Mulder wahrscheinlich, dass beide Säuren gepaarte Oxalsäureverbindungen und ihre beiden Amide gepaarte Oxamide sind. Unter dieser Voraussetzung ist:

die Anilinsäure C_2 O_3 + H_3 O_3 + C_{12} HN O_3
die Chrysamminsäure C_2 O_3 + N O_5 + C_{12} HN O_3.

Den Paarling C_{12} HN O_3 findet man in der Pikrinsalpetersäure wieder. Man hat C_{12} HN O_3 + N O_4 + N O_5 + HO = C_{12} H_2 N_3 O_{13}. Die Styphninsäure von Erdmann scheint nicht dahin zu gehören.

Enthalten die Amide beider Säuren wirklich Oxamid, so hat man
Chrysammid = C_2 H_2 N O_2 (Oxamid) + NO_5 + HO
Anilamid = C_2 H_2 N O_2 (Oxamid) + 3 HO + C_{12} H NO_3 (Pikringruppe).

In Bezug auf manche Eigenschaften nähert sich die Chrysamminsäure der Anilinsäure, die selbst wiederum der Pikrinsäure nahe steht. (*Erdm. Journ. Bd.* 42. *S.* 250—252.)

Ueber das Ilmenium, von H. Rose.

In Folge einiger Einwürfe, welche Hermann gegen die Angabe Rose's, dass das Ilmenium nicht existire, gemacht hat, stellte der Verf. die nachfolgenden Versuche an. Die sogenannte Ilmensäure stellte H. Rose aus einer kleinen Menge Yttroilmenit dar, die Hermann selbst an G. Rose gesandt hatte. Diese Probe war von dem früher von G. Rose beschriebenen Uranotantal, dem später Samarskit benannten Minerale, nicht zu unterscheiden. Sie wurde fein geschlämmt und mit zweifach schwefelsaurem Kali geschmolzen, worin sich der Yttroilmenit vollkommen löste. Die beim Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser zurückbleibende Ilmensäure wurde auf dem Filter mit Schwefelammonium digerirt, wobei sie sich durch gebildetes Schwefeleisen schwarz färbte. Sie wurde mit Hülfe von Salzsäure vom Eisen befreit und nach dem Auswaschen mit einer grossen Menge von Zuckerkohle gemischt. Die Mischung wurde in ein weites Glasrohr gebracht und vor dieselbe noch eine bedeutende Schicht von reiner aus Zucker dargestellter Kohle vorgelegt. Hierauf wurde zuerst bei gewöhnlicher Temperatur über die kohlehaltige Masse, später bei Glühhitze, vollkommen trockne Kohlensäure geleitet, worauf man das Gemisch im Kohlensäurestrome erkalten liess, und nun zuerst über die kalte, später zum Glühen erhitzte Masse Chlor leitete, was ebenfalls vollkommen trocken war. Es sublimirt zuerst weisses Niobchlorid, was durch etwas Wolframchlo-

rid röthlich gefärbt erscheint, später zeigt sich auch etwas Pelopchlorid. Man kann mit Hülfe einer Spiritusslampe mit doppeltem Luftzuge das Pelopchlorid und Wolframchlorid von dem grössten Theile des weiss zurückbleibenden Niobchlorids abtreiben, wenn schon die beiden ersten Chloride eine nicht unbedeutende Menge Niobchlorid aufnehmen. Bei hinreichender Länge (6') der Röhre kann man auf dieselbe Weise das Wolframchlorid grösseren Theils von dem etwas weniger flüchtigen Pelopchlorid abtreiben, so dass man ein röthliches Pelop- und Niobchlorid enthaltendes Wolframchlorid und ein gelbes niobchloridhaltiges Pelopchlorid erhält. Das Wolframchlorid kann man aus ersterem Gemische durch Ammoniak ausziehen.

Man kann daher das vermeintliche Ilmenchlorid in drei Chloride zerlegen, die durch ihre verschiedene Flüchtigkeit allerdings nicht vollständig von einander getrennt werden können, aber immerhin so viel reines Niobchlorid liefern, dass man an der daraus dargestellten Niobsäure alle charakteristischen Eigenschaften erkennen kann. Diese Säure giebt nun in der inneren Löthrohrflamme ein ebenso blaues Glas, wie die Niobsäure aus den bairischen und nordamerikanischen Columbiten. Hermann hat angegeben, dass er diese blaue Färbung nicht erhalten konnte. Nach Rose ist es, wenn diese Färbung eintreten soll, nothwendig, dass die Phosphorsalzperle mit der Säure übersättigt ist. Es ist möglich, dass die blaue Färbung bei dem von Hermann angestellten Versuche aus dem Grunde nicht eintrat, weil Hermann als Ilmensäure Pelopsäure vor sich hatte. Man erhält nämlich, wenn man mit Kohle gemischte Pelopsäure in einem Chlorstrome erhitzt, stets ein Acichlorid, dessen Menge man durch eine lange Schicht vorgelegter Kohle, die man zuerst erhitzt, sehr vermindern, wenn auch nicht ganz aufheben kann. Dieses Acichlorid hat grosse Aehnlichkeit mit dem Niobchlorid. Letzteres unterscheidet sich aber von dem ersteren durch seine Flüchtigkeit. Das Pelopacichlorid hinterlässt nun beim Erhitzen Pelopsäure, die die Phosphorsalzperle braun färbt, eine Reaction, die Hermann von seiner Ilmensäure angegeben hat.

Rose fand ferner keinen Unterschied zwischen dem Niobchlorid und Ilmenchlorid, wenn beide in Salzsäure oder Schwefelsäure gelöst mit Zink behandelt wurden. Auch das Verhalten zu Schwefelsäure und Gallussäure fand derselbe ganz gleich. Das Atomgewicht der Niobsäure weicht nach Hermann's Versuchen von dem der Ilmensäure bedeutend ab. Die Zusammensetzung des Chlorilmeniums, welche Hermann bekannt gemacht hat, weicht von der von Rose für das Chlorniobium gefundenen, die derselbe erst in der Folge veröffentlichen wird, wenig ab; dagegen hat das Tantalchlorid eine ganz andere Zusammensetzung als die, welche von Hermann angegeben ist. Es scheint, dass das von Hermann analysirte Tantalchlorid viel Tantalsäure enthielt, was eintritt, wenn man bei seiner Bereitung nicht eine starke Schicht Kohle vorlegt, oder die Luft vollkommen abhält. Man kann das Tantalchlorid bei Befolgung aller Vorsichtsmaassregeln

von Tantalsäure vollkommen rein darstellen; es hat in dieser Gestalt indessen nicht die dem Schwefeltantal entsprechende Zusammensetzung, aus dem Berzelius das Atomgewicht des Tantals abgeleitet hat. Die Abweichung der Resultate der Analysen des Yttroilmenits von Hermann von denen, welche in Rose's Laboratorium beim Samarskit erhalten wurden, entscheiden nichts hinsichtlich der Verschiedenheit der Ilmensäure von der Niobsäure. Die von Hermann angegebenen Analysen weichen schon unter einander sehr ab. Eine solche Abweichung kann zum Theil wohl in der Verschiedenheit des Minerals selbst liegen, da Rose selbst einmal eine von Pelopsäure ganz freie Niobsäure erhielt; doch hält Rose den angegebenen Gehalt an Uranoxyd und Yttererde nicht für richtig. Titansäure und Ceroxyd konnte Rose niemals im Samarskit, auch nicht in den Stücken finden, die Hermann selbst als Yttroilmenit eingesandt hatte. (*Poggend. Ann. Bd. LXXIII. S.* 449—454.)

Ueber Taurin und Carbothialdin, von Redtenbacher.

1. Das Taurin, $C_4\ H_7\ NO_6\ S_2$, dessen Schwefelgehalt Redtenbacher vor einiger Zeit nachgewiesen hat, ist, nach später von ihm angestellten Versuchen, sauer schwefligsaures Aldehydammoniak, $C_4\ H_3\ O,\ NH_3\ HO + 2\ SO_2$. Diese Verbindung war bisher überhaupt unbekannt. Man erhält eine in Bezug auf die darin enthaltenen Elemente gleichartige, wenn man Aldehydammoniak und schweflige Säure zusammenbringt, doch hat sie andere Eigenschaften.

Löst man Taurin in reiner Aetzkalilauge auf und dampft man nachher die Lösung ab, so kommt ein Zeitpunct, wo sich reines Ammoniak entwickelt. Es entweicht der ganze Stickstoffgehalt des Taurins als Ammoniak, während die stickstofffreien Bestandtheile an Kali gebunden in Lösung bleiben. Die Flüssigkeit schwärzt sich dabei nicht und man erkennt daran überhaupt kein Zeichen einer tief eingreifenden Zersetzung. Man findet in der alkalischen Flüssigkeit weiter nichts als schweflige Säure und Essigsäure; sie entwickelt beim Zusatze von Schwefelsäure keinen Schwefelwasserstoff, auch lässt sie keinen Schwefel fallen. Es bestätigt dieses die schon vor mehr als 20 Jahren von L. Gmelin gemachte Bemerkung, dass sich unter den Destillationsproducten des Taurins essigsaures Ammoniak finde. Die schweflige Säure tritt bei vorsichtigem Erwärmen des Taurins mit Kalilauge ohne Weiteres an das Kali über, und es beweist dieses Verhalten, im Einklange mit den bereits angegebenen Reactionen, dass die schweflige Säure als solche im Taurin enthalten ist. Löst man Aldehydammoniak in Alkohol auf und leitet schwefligsaures Gas in die Lösung, so wird letzteres unter Erwärmung absorbirt, und es scheidet sich beim Abkühlen, wenn die Flüssigkeit bereits anfängt sauer zu reagiren, ein weisser krystallinischer Körper ab. Man erhält denselben Körper, wenn eine Aldehydammoniaklösung in Weingeist mit Alkohol, der mit schwefliger Säure gesättigt wurde, vermischt

wird. Nach dem Auswaschen mit starkem Weingeiste ist der Körper rein, er bildet ein weisses, kleinkrystallinisches Salz von schwachem Geschmack nach schwefliger Säure und Aldehydammoniak, und reagirt sauer. Er verändert sich an der Luft langsam, wird bei 100° erst gelb, dann bräunlich, und verbreitet, indem er einen beträchtlichen Gewichtsverlust erleidet, den Geruch nach verbranntem Taurin, die Analyse dieses Salzes gab folgende Zahlen, denen die Analyse des Taurins zur Vergleichung beigefügt ist.

							Taurin.
C	19,08	19,41	4	=	300,0	19,2	19,28
H	5,66	5,97	7	=	87,5	5,6	5,73
N	11,98	—	1	=	175,0	11,2	11,25
S	25,79	25,30	2	=	400,0	25,6	25,70
O	—	—	6	=	600,0	38,4	38,70
						100,0	100,00.

Jedes der hier zusammengestellten Resultate wurde durch eine besondere Bestimmung erhalten. Erhitzt man dieses saure schwefligsaure Aldehydammoniak in einer zugeschmolzenen Röhre, so scheint es sich bei 100° noch nicht zu verändern. Bei 120—140° wird es gelblich und man riecht beim Oeffnen deutlich schweflige Säure. Löst man dieses Salz in Wasser, so erhält man nach dem Abdampfen nur wenige Krystalle wieder, der grössere Theil desselben bleibt als eine gummiartige Masse zurück. Es löst sich in absolutem, leichter in gewöhnlichem Weingeist, und wenn man die letzte Lösung der Destillation unterwirft, so enthält der übergehende Weingeist schweflige Säure. Säuren bilden unter Entwickelung von schwefliger Säure und etwas Aldehyd Ammoniaksalze. Kali verhält sich dazu wie zu reinem Aldehyd. Baryt-, Blei- und Silbersalze geben in der Lösung Niederschläge. Verschiedene und mannichfach abgeänderte Versuche dieses aus schwefliger Säure und Aldehydammoniak zusammengesetzte Salz in Taurin, mit dem es isomer ist, zu verwandeln, führten nicht zum Ziele.

2. Carbothialdin, $C_5 H_5 N S_2$, entsteht in sogleich reinem Zustande, wenn man Aldehydammoniak in Weingeist löst und dieser Flüssigkeit Schwefelkohlenstoff hinzufügt. Es tritt, indem die alkalische Reaction des Aldehydammoniaks verschwindet, eine schwache Erwärmung ein, und es scheiden sich bald sehr glänzende weisse Krystalle ab, die mit Alkohol gewaschen reines Carbothialdin darstellen. Diese Substanz ist in Wasser und kaltem Aether unlöslich. Sie löst sich in kochendem Alkohol und scheidet sich daraus beim Erkalten unverändert wieder aus. Sie ist eine sauerstofffreie, schwefelhaltige schwache Base. Mit verdünnter Salzsäure bildet sie ein lösliches Salz, aus dessen Lösung Ammoniak und andere Alkalien das Carbothialdin sogleich wieder unverändert und in Krystallen fällen. Bleibt die Lösung des salzsauren Thialdins aber einige Zeit an der Luft stehen, so verwandelt sie sich in einen weissgelben, in Wasser unlöslichen Brei, mit überschüssiger Salzsäure gekocht

bildet sie Salmiak, Schwefelkohlenstoff und Aldehyd. Setzt man zur heissen Lösung von Carbothialdin in Alkohol Oxalsäure, so scheidet sich sogleich oxalsaures Ammoniak aus. Eine alkoholische Lösung des Carbothialdins fällt aus Silberlösungen einen grünlich schwarzen Niederschlag, der sich schlüsslich in schwarzes Schwefelsilber verwandelt. Sublimat wird gelblich weiss, Kupfersalze werden grün gefällt. Die durch die am Schlusse aufgeführte Analyse ausgedrückte Zusammensetzung des Carbothialdins erklärt sich durch folgende Gleichung $C_4\,NH_7\,O_2$ (Aldehydammoniak) $+\ CS_2 - 2\,HO = C_5\,NH_5\,S_2$ (Carbothialdin).

C	36,87	5	=	30	37,04
H	6,39	5	=	5	6,17
N	17,16	1	=	14	17 28
S	39,64	2	=	32	39,51
	100,06			81	100,00.

(*Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. LXV. S.* 37—45.)

Ueber den Schwefelgehalt der Gallen einiger Thiere, von A. Bensch.

Die Gallen wurden mit ihrem dreifachen Volum absolutem Weingeist vermischt und die vom Schleim abfiltrirten Lösungen zur Trockne verdunstet. Die bei 100° ausgetrockneten Rückstände wurden mit absolutem Weingeiste übergossen und 24 Stunden lang damit digerirt, worauf man die abfiltrirte Flüssigkeit bis auf $^1/_8$ eindampfte, mit einigen Tropfen Wasser versetzte und so lange mit Aether schüttelte, bis derselbe kein Fett mehr daraus aufnahm. Die Gallenlösung wurde dann mit reiner Blutkohle vollkommen entfärbt, eingedampft und der Rückstand bei 110° ausgetrocknet.

1. Ochsengalle. Die reine Galle reagirte alkalisch, blähte sich bei 110° nicht auf und lieferte bei der Analyse von zwei verschiedenen Gallen 3,78 u. 3,39 Schwefel.

2. Kalbsgalle. Gallen von Kälbern, welche noch keine andere Nahrung als Milch erhalten hatten, waren stets von hellgelber Farbe, reagirten alkalisch, liessen sich leicht entfärben und blähten sich bei 110° nicht auf. Bei einem Versuche fanden sich 13,15 p. c. einer in Wasser vollkommen löslichen, alkalisch reagirenden Asche, die mit Salzsäure, aber nicht mit Essigsäure aufbrauste. In der Salzsäure liess sich Ammoniak nachweisen, woraus man auf einen Cyansäuregehalt der Gallenasche schliessen muss. Die Lösung dieser Asche enthielt ausserdem Natron, Kalk und Spuren von Talkerde, ferner Phosphorsäure, Chlor und Schwefelsäure.

3. Hammelsgalle ist meistens sehr dunkelgrünlichbraun gefärbt, lässt sich schwer entfärben und reagirt alkalisch, nach der Reinigung bläht sie sich bei 110° nicht auf. Sie hinterliess 11,8 p. c. Asche, welche sich in Wasser vollkommen löste, stark alkalisch re-

agirte, durch Ammoniak nicht gefällt wurde, und Natron, viel Phosphorsäure und Schwefelsäure, Spuren von Chlor enthielt und mit Salzsäure, aber nicht mit Essigsäure aufbrauste.

4. Ziegengalle hatte eine hellbraune, ihre alkoholische schleimfreie Lösung eine röthliche Farbe, die mit Thierkohle entfärbte war rosenroth. Diese Galle reagirte alkalisch, blähte sich bei 110° nicht auf und hinterliess eine Natron und Spuren von Magnesia, Phosphorsäure, Schwefelsäure, wenig Chlor enthaltende Asche, die sich in Wasser löste, stark alkalisch reagirte und mit Salzsäure, aber nicht mit Essigsäure aufbrauste.

5. Schweinegalle, meistens gelblich, und nicht grün gefärbt, enthält sehr oft consistentere körnige Massen, die ihr das Ansehen von halb erstarrtem Honig geben. Sie reagirt alkalisch und bläht sich bei 100° nicht auf. Den Schwefelgehalt der Schweinegalle hält Bensch für wesentlich, wiewohl Gorup-Besanez, Strecker und Gundelach anderer Meinung sind. Sie hinterliess I. 13,31; II. 12,89; III. 13,61 p. c. Asche und enthielt nach drei Versuchen 0,30; 0,36; 0,32 Schwefel.

6. Bärengalle von einem auf der Anatomie zu Giessen mit Blausäure vergifteten Bären, die zwei Stunden nach dem Tode ausgeschnitten war, enthielt viel Schleim, reagirte alkalisch, blähte sich im reinen Zustande bei 110° stark auf und bleichte nach einiger Zeit Lackmus. Die Gallenblase enthielt 4 Loth rohe Galle.

7. Hundegalle von einem mit gemischter Nahrung ernährten Hunde war hellgelb gefärbt und reagirte alkalisch. Sie enthielt 6,21 Schwefel.

8. Wolfsgalle von einem auf der Anatomie zu Giessen mit Strychnin vergifteten Wolfe, war schwach gelblich gefärbt, reagirte sauer und enthielt viel Schleim. Die gereinigte bräunte sich schon bei 120°, ohne sich indessen aufzublähen. Sie enthielt 5,03 p. c. Schwefel.

9. Fuchsgalle. Aus 6 Fuchsgallenblasen erhält man kaum 1 Grm. gereinigter Galle, welche sauer reagirt, eine gelbliche Farbe und einen deutlichen Moschusgeruch besitzt. Sie hinterlässt 12,71 p. c. Asche und nach deren Abzug, also in der organischen Substanz der Galle, 5,96 p. c. Schwefel.

10. Hühnergalle. Zu den unten angeführten Bestimmungen wurden die Gallen von 60 Hühnern verwendet, sie waren sämmtlich rein dunkelgrün gefärbt, enthielten viel Schleim, reagirten alkalisch und liessen sich leicht entfärben. Die gereinigte Galle blähte sich bei 110° nicht auf.

11. Fischgalle wurde von verschiedenen Fischen, vom Hecht, Karpfen u. Weissfischen gesammelt; sie waren stets sehr dunkel gefärbt und hatten einen deutlichen Geruch nach Fischen. Die gereinigte Galle konnte auf 120° erhitzt werden, ohne sich zu bräunen, sie reagirte alkalisch, verbreitete beim Verbrennen einen auffallenden Geruch nach verbranntem Harn und hinterliess eine leicht schmelzbare, im Wasser leichtlösliche, alkalisch reagirende Asche, welche aus Natron, Phosphorsäure, Schwefelsäure u. Spuren von Talkerde u. Chlor bestand.

Neben den Schwefelbestimmungen wurden diejenigen Gallen, wel-

che in hinreichender Menge zu Gebote standen, der Elementaranalyse unterworfen. Die den verschiedenen beschriebenen Gallen zugehörigen Resultate sind in folgender Zusammenstellung mit denselben Ziffern bezeichnet, welche denselben vorhin beigesetzt wurden.

	2.	3.	4.	6.	10.	11.	
Kohle	55,43	57,32	57,28	57,72	57,47	55,98	55,41
Wasserstoff	7,75	7,85	8,21	8,35	8,29	8,05	8,01
Stickstoff	3,28	3,94	—	—	3,51	2,55	2,40
Schwefel	4,88	5,71	5,20	5,93	4,96	5,58	5,52
Sauerstoff	15,51	13,32	—	—	14,78	—	—
Asche	13,15	11,86	13,21	8,42	10,99	14,11	—

Nach Abzug der Asche:

	2.	3.	4.	6.	10.	11.
Kohle	63,82	64,84	65,99	63,02	64,57	64,85
Wasserstoff	8,92	8,88	9,46	9,12	9,35	9,34
Stickstoff	3,78	4,45	—	—	3,95	2,89
Schwefel	5,62	6,46	5,99	6,38	5,57	6,46
Sauerstoff	17,86	15,37	—	—	16,60	16,46

(*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV. S.* 194—203.)

Kleinere Mittheilungen.

Vorläufige Notiz über Chinidin, von F. L. Winkler. Das Chinidin findet sich in einer von den neuen Chinarinden, die mit der Huamalies die meiste Aehnlichkeit haben. Es ist in diesen Rinden von Chinin begleitet, doch macht letzteres die geringere Menge von diesen beiden Alkaloiden aus. Aus seiner Lösung in Weingeist krystallisirt es in matt glänzenden, amygdalinähnlichen Krystallen, die sich wie Zucker etwas hart anfühlen und unter dem Mikroskope als farblose rhombische Tafeln erscheinen. Weingeist löst vom Chinidin mehr als vom Cinchonin, aber weniger als vom Chinin. In Wasser löst es sich schwer. Das schwefelsaure Chinidin ist vom schwefelsauren Chinin fast gar nicht zu unterscheiden, von dem durch Ammoniak aus der Lösung des schwefelsauren Cinchonins gefällten Cinchonin unterscheidet sich das ebenso dargestellte Chinidin nur durch grössere Lockerheit. Die Platinchloridchlorverbindung des Chinidins ist vom entsprechenden Chininsalze dem Aeusseren nach nicht zu unterscheiden. Es hinterlässt 26,4 p. c. Platin. Kommt schwefelsaures Chinidin im schwefelsauren Chinin vor, so fälle man die Lösung des Gemenges mit kohlensaurem Natron und löse die gefällten Alkaloide in Weingeist von 80 p. c. Das Chinidin krystallisirt bald aus. (*Buchn. Rep. Bd. XLVIII. S.* 385—389.

Anwendung und Darstellung des reinen Mannits, von Ruspini. Man braucht den reinen Mannit in Italien sehr gewöhnlich (in Dosen von 1—2 Unzen) als Abführungsmittel und bringt denselben in krystallinisch körnigen, dem Hutzucker ähnlichen Massen in den Handel. Man stellt ihn nach Ruspini vortheilhaft durch Auflösen einer geringen Mannasorte in ihrem halben Gewichte heissem Regenwasser dar, indem man diese Lösung mit Eiweiss klärt, colirt, zum Krystallisiren hinstellt und die Mutterlauge weiter eindampft. Den ausgeschiedenen Mannit presst man aus.

Die Mannitpresskuchen enthalten noch viel Mutterlauge. Man rührt sie mit kaltem Wasser an, bringt die Masse auf einen Spitzbeutel und presst nochmals aus. Hierauf löst man den Mannit in dem 6—7fachen Gewichte heissen Wassers, behandelt die Lösung mit Kohle und filtrirt, worauf man denselben in grossen farblosen Krystallen erhält. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI. S.* 204.)

Ueber ein Auflösungsmittel der Gutta-percha, von A. Vogel u. G. Blenk. Die Gutta-percha löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, leichter indessen bei erhöhter vollkommen im Schwefelkohlenstoff. Eine solche Lösung hinterlässt auf einer Glasplatte einen dünnen Ueberzug, in welchem die Gutta alle ihre Eigenschaften unverändert beibehalten hat. Papschachteln kann man durch Ueberstreichen mit solcher Lösung zu Wasserbehältern und überhaupt Papier wasserdicht machen. Die filtrirte Lösung giebt auf weissem Papiere einen farblosen Ueberzug. (*Buchn. Rep. Bd. XLVIII. S.* 402–404.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Pharmaceutisches Central Blatt.

15. März 1848. № 12.

Redaction: *Dr.* W. Knop.

Zusammenstellung der Untersuchungen über die Bestandtheile des Cuminöls und deren Producte, von Noad, Abel und Nicholson.

Gerhardt und Cahours zeigten, dass das Kreuzkümmelöl (*Ol. Cumini*) aus zwei verschiedenen Oelen bestehe. Das eine ist das Cuminol $C_{20}\ H_{12}\ O_2$ und steht zu der Cuminsäure $C_{20}\ H_{11}\ O_3$, HO, welche von diesen Chemikern durch Behandlung des Cuminols mit Kali dargestellt wurde, in derselben Beziehung, wie das Bittermandelöl zur Benzoësäure. Das zweite Oel ist das Cymol, es hat die Zusammensetzung $C_{20}\ H_{14}$. Durch Destillation mit Aetzbaryt liefert die Cuminsäure das Cumol, einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{18}\ H_{12}$, welcher sich zur Cuminsäure wie das Benzol zur Benzoësäure verhält. Die Cuminsäure unterscheidet sich von der Benzoësäure nur durch 3 ($C_2\ H_2$), die sie mehr enthält. Die hier bezeichneten, von Gerhardt und Cahours entdeckten Kohlenwasserstoffe $C_{20}\ H_{14}$, $C_{18}\ H_{12}$ stehen mit einem dritten, nämlich dem von Berzelius mit dem Namen Toluol belegten, und bei der Destillation verschiedener Substanzen des Pflanzenreichs auftretenden Kohlenwasserstoffe $C_{14}\ H_8$ in naher Beziehung. Dieser letztere enthält nämlich die Gruppe $C_2\ H_2$ nur einmal mehr als das Benzol, während die beiden ersteren 4 ($C_2\ H_2$) und 3 ($C_2\ H_2$) mehr enthalten. In der Toluolreihe sind bereits mehrere Glieder bekannt, die in der Benzolreihe entsprechende finden. Die nachfolgende Untersuchung von Noad lehrt, dass die neue Toluyl-

säure C_{16} H_8 O_4 sich zum Toluyl C_{14} H_8 verhält, wie die Benzoësäure C_{14} H_6 O_4 zum Benzol C_{12} H_6. Noad erhielt ferner die der Nitrobenzoësäure entsprechende Nitrotoluylsäure C_{16} H_7 NO_8. Die Toluylsäure ist übrigens isomer mit dem Anisylwasserstoff und dem benzoësauren Methyloxyd. Beide Säuren, die Toluylsäure und Nitrotoluylsäure, erhielt Noad durch Behandlung des Cymols mit Salpetersäure. Abel behandelte das von Gerhardt und Cahours entdeckte, oben bereits erwähnte Cumol C_{18} H_{12} mit Salpetersäure, und erhielt als Endproducte Benzoësäure und Nitrobenzoësäure.

Nicholson untersuchte weitere Zersetzungsproducte des Cumols durch Salpetersäure. Er erhielt das Nitrocumol und daraus durch Anwendung des Zinin'schen Verfahrens das Cumidin C_{18} H_{13} N, was in der Cumolreihe dem Anilin und Toluidin entspricht.

I. Cymol, Toluylsäure, Nitrotoluylsäure, Toluol u. Toluidin, nach Noad. Die Untersuchung Noad's ging von der Behandlung des Cymols mit Salpetersäure aus. Das Cymol wurde durch Destillation des rohen Cuminöls, wobei das Cuminol zu $^1/_3$ in der Retorte zurückblieb, dargestellt, während das Destillat grösserentheils Cymol war. Letzteres wurde wiederholt über Kali destillirt und vom Cuminol vollkommen gereinigt, indem dieses an Kali als Cuminsäure gebunden in der Retorte blieb. Nachdem es über Chlorcalcium getrocknet war, hatte es bei 16° ein spec. Gew. von 0,857. Der Siedepunct lag bei 171,5°, wenn das Oel in einer Retorte von einem hineingeworfenen Platindrahte aus siedete. Dieses Cymol ist, wie Gerhardt und Cahours bemerkt haben, identisch mit dem von Dumas durch Behandeln von Campher mit wasserfreier Phosphorsäure dargestellten Camphogen, was Noad's Versuche, namentlich die weiter unten angegebenen Analysen des Silbersalzes der Nitrotoluylsäure bestätigen. Das Cymol geht nun durch Salpetersäure, je nach der Behandlung, in Toluylsäure oder Nitrotoluylsäure über.

Toluylsäure, C_{16} H_7 O_3 + HO. Destillirt man etwa 125 Grm. Cymol mit $^1/_2$ Kilogrm. einer verdünnten, aus 6 Vol. Wasser und 1 Vol. gewöhnlicher Salpetersäure gemischten Salpetersäure so lange, bis auf der Oberfläche kein Oel mehr schwimmt, und sich statt dessen weisse Krystalle zeigen, so erstarrt beim Erkalten der ganze Retorteninhalt durch die Menge der ausgeschiedenen Toluylsäurekrystalle. Die Säure ist in diesem rohen Zustande durch eine gelbe harzige Materie und eine durch weitere Einwirkung der Salpetersäure auf Cymol entstandene stickstoffhaltige Säure (Nitrotoluylsäure) verunreinigt. Um sie von der harzigen Substanz zu reinigen, wäscht man sie mit Kalkmilch und scheidet sie aus der filtrirten Lösung mit Salzsäure wieder aus. Um die stickstoffhaltige Säure abzuscheiden, löst man sie in Barytwasser, dampft zur Trockne und zieht den trocknen Rückstand mit Wasser aus; der toluylsaure Baryt löst sich auf, während der nitrotoluylsaure zurückbleibt. Die aus dem Barytsalze abgeschiedene Säure erhält man dann durch einigemal wiederholtes Umkrystallisiren rein. Die Analyse der Toluylsäure ist:

C	69,74	69,96	70,09	70,19	70,31	16	—	96	70,58
H	5,94	5,96	5,98	5,98	5,95	8	—	8	5,88
O	24,32	24,08	23,93	23,83	23,84	4	—	32	23,54
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00			136	100.00.

Aus der wässrigen Lösung eines toluylsauren Salzes fällt die Säure beim Vermischen mit Salz- oder Salpetersäure als eine schwere weisse käsige Masse nieder, welche, wie sich unter dem Mikroskope zeigt, aus nadelförmigen Krystallen besteht. Sie ist reichlich löslich in siedendem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten in Nadeln anschiesst; in Holzgeist, Alkohol und Aether ist die Toluylsäure beinahe in jedem Verhältniss löslich. Beim Erhitzen schmilzt die Säure und sublimirt ohne Zersetzung in Nadeln. Im Zustande vollkommener Reinheit ist sie geruch- und geschmacklos, selbst sehr reiner Säure haftet indess ein eigenthümlicher und widerlicher Geruch an, der an Bittermandelöl erinnert. Einige Zeit lang mit concentrirter Salpetersäure gekocht, verliert die Toluylsäure 1 Aeq. Wasserstoff, an dessen Stelle die Elemente der Untersalpetersäure treten. Bei der Destillation mit kaustischem Kalk oder Baryt zerlegt sich die Toluylsäure in Kohlensäure und Toluol.

Toluylsaurer Baryt, BaO, C_{16} H_7 O_3, dessen Darstellung bereits in dem Vorigen enthalten ist, enthielt einer Barytbestimmung zufolge 37,37 p. c. Baryt. Die Rechnung nach der vorstehenden Formel erfordert 37,44 p. c.

Toluylsaures Silberoxyd, AgO, C_{16} H_7 O_3, fällt beim Vermischen von toluylsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd als weisser, flockiger Niederschlag, der mit kaltem Wasser gewaschen werden kann. Aus heissem Wasser kann man das Salz in Nadeln krystallisirt erhalten. Die Analyse ist:

C	39,198	16	—	96	39,51
H	3,030	7	—	7	2,88
O	13,372	4	—	32	13,17
Ag	44,400	1	—	108	44,44
	100,000			243	100,00.

Toluylsaures Kupferoxyd, CuO, C_{16} H_7 O_3, fällt beim Vermischen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einer Lösung von neutralem toluylsaurem Kali als hellbrauner, dem benzoësauren Kupferoxyd ähnlicher Niederschlag. Es löst sich schwer in Wasser, leicht und mit dunkelblauer Farbe in Ammoniak. Die Analyse ergab einen Kupferoxydgehalt von 24,28 p. c. Die Rechnung erfordert 23,81.

Toluylsaures Aethyloxyd, C_4 H_5 O, C_{16} H_7 O_3, entsteht, wenn man in die Lösung von Toluylsäure in fast wasserfreiem Weingeiste trockne Salzsäure leitet. Aus dem Producte entfernt man den Weingeist und Salzsäureäther durch Destillation, vermischt den Rückstand mit Wasser, trennt den schwarzen, öläbnlichen, durch Wasser gefällten Körper vom Wasser, digerirt ihn zur Entfernung freier Toluylsäure mit Ammoniak, wäscht letzteres aus, trocknet dann über Chlor

calcium und rectificirt. Der Aether geht dann als eine farblose Flüssigkeit über, die einen dem Benzoësäure- oder Zimmtsäureäther ähnlichen Geruch hat. Er siedet von Platin aus bei 228°; welche Temperatur vielleicht einige Grade zu hoch sein mag, da die Bestimmung vor der Entfernung der letzten Spuren von Nitrotoluylsäureäther vorgenommen wurde. Immerhin ist diese Bestimmung eine neue Bestätigung von H. Kopp's Beobachtung, dass die Zusammensetzungsdifferenz C_2 H_2 bei analogen Verbindungen einer Abweichung von 19° in den Siedepuncten entspricht. Der Benzoësäureäther C_4 H_5 O, C_{14} H_5 O_3 siedet nämlich bei 209°. Die Analyse des Toluylsäureäthers ergab:

C	72,90	20	—	120	73,17
H	7,52	12	—	12	7,31
O	19,58	4	—	32	19,52
	100,00			164	100,00.

Ausser diesen Salzen erhielt man durch Sättigen der Basen mit der Säure das leichtlösliche, schwierig krystallisirbare Kalisalz, das nicht krystallisirbare Natronsalz, das Ammoniaksalz und das Kalksalz, welche in Prismen krystallisiren.

Nitrotoluylsäure. HO, C_{16} H_6 N O_4 O_3. Rauchende Salpetersäure von grösster Concentration wirkt auf das Cymol sehr heftig ein. Man destillirt beide Körper mit einander, bis sich keine rothen Dämpfe mehr zeigen. Beim Abkühlen, noch mehr beim Zusatze von Wasser, scheidet sich die Säure in Krystallen aus, die man mit Wasser wäscht. Man löst sie in Ammoniak und fällt sie daraus von Neuem mit Salzsäure. Endlich löst man sie in Weingeist, erhitzt die Lösung mit Thierkohle und lässt dieselbe freiwillig verdunsten. Die Säure schiesst in gelben rhombischen Prismen an. Die Analyse der Säure ist:

C	52,89	52,80	53,03	—	16	—	96	53,03
H	4,06	3,95	4,07	—	7	—	7	3,86
N	—	—	—	7,96	1	—	14	7,74
O	—	—	—	—	8	—	64	35,37
							181	100,00.

Nitrotoluylsaurer Baryt, BaO, C_{16} H_6 NO_4 O_3, fällt beim Vermischen von nitrotoluylsaurem Kali mit Chlorbarium als weissflockiger Niederschlag, der sich in heissem Wasser löst und aus dieser Lösung in sternförmig vereinigten Krystallen anschiesst. Das Salz enthielt 30,54 p. c. Baryt. Die Rechnung nach der angegebenen Formel erfordert 30,82 p. c.

Nitrotoluylsaures Silberoxyd, AgO, C_{16} H_6 NO_4 O_3, fällt beim Vermischen von salpetersaurem Silberoxyd mit nitrotoluylsaurem Ammoniak in chlorsilberähnlichen Flocken, die sich in heissem Wasser lösen und beim Erkalten krystallinisch ausscheiden. In Weingeist ist das Salz schwer löslich; es gab bei der Analyse die folgenden Zahlen. Die zur Analyse I. dienende Substanz war aus Cymol, die zur Analyse II. aus dem Camphogen (Dumas) dargestellt.

	I.	II.				
C	33,00	33,46	16	—	96	33,33
H	2,12	2,38	6	—	6	2,08
N	—	—	1	—	14	4,86
O	—	—	8	—	64	22,22
Ag	37,45	37,47	1	—	108	37,51
					288	100,00.

Nitrotoluylsaurer Kalk, CaO, C_{16} H_6 NO_4 O_3, entsteht beim Vermischen von nitrotoluyls. Ammoniak mit Chlorcalciumlösung krystallinisch; es krystallisirte, wenn es in siedendem Wasser gelöst wurde, in schief rhombischen Säulen. Es enthielt 14,27 Kalk; die Rechnung erfordert 14,21.

Nitrotoluylsaures Aethyloxyd, C_4 H_5 O, C_{16} H_6 NO_4 O_3, erhält man durch Sättigen einer Alkohollösung der Säure mit trocknem Salzsäuregas. Man destillirt, bis sich das Destillat bei Wasserzusatz milchig trübt, und vermischt dann den Rückstand in der Retorte mit Wasser. Der Aether scheidet sich in Krystallen ab, die man mit etwas kohlensaurem Kali wäscht. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man ihn rein, in lichtgelben Krystallen. Die zu folgender Analyse verwandte Substanz war einige Zeit im Wasserbade erhalten. Sie schmolz zu einer klaren Flüssigkeit, die nur sehr langsam zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrte. Die Resultate der Analyse sind:

C	57,26	20	—	120	57,42
H	5,37	11	—	11	5,26
N	—	1	—	14	6,69
O	—	8	—	64	30,63
				209	100,00.

Nitrotoluylsaures Methyloxyd. C_2 H_3 O, C_{16} H_6 NO_4 O_3. Methyloxydhydrat liefert, bei derselben Behandlung, die zur Darstellung des vorhergehenden Aethers diente, den Aether als mit Zersetzungsproducten verunreinigten schwarzen Rückstand in der Retorte. Beim Zusatze von Wasser erstarrte die Masse. Der Aether ist aber in völlig reinem Zustande farblos, wie einige aus dem wässrigen Destillate sich absetzende schöne Krystallisationen bewiesen, doch konnte die Hauptmasse nicht durch Rectification gereinigt werden. Man löste sie daher in starker Salpetersäure und liess sie damit einige Minuten sieden. Bei Zusatz von Wasser schieden sich nun klare gelbe Tropfen aus, die zur Entfernung aller Säuren mit Ammoniak gewaschen wurden. Die auf diese Weise gereinigte Methylverbindung erstarrte bald, sie wurde durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt und gab bei der Analyse:

C	54,84	18	—	108	55,38
H	4,83	9	—	9	4,61
N	—	1	—	14	7,18
O	—	8	—	64	32,83
				195	100,00.

Nitrotoluylsaures Kali ist leicht löslich, schwierig krystallisirbar, — Natron nicht krystallisirbar, sehr leicht löslich, — Ammoniak krystallisirt in langen Nadeln, es zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter völligem Verluste seines Ammoniaks. Nitrotoluylsaurer Strontian ist dem entsprechenden Barytsalze durchaus ähnlich. Basisch nitrotoluylsaures Kupferoxyd fällt beim Vermischen von nitrotoluylsaurem Ammoniak mit schwefelsaurem Kupferoxyd nieder.

Toluol, $C_{14}H_8$, bildet sich bei der Destillation von Cymol mit einem grossen Ueberschusse von Aetzbaryt, und geht als vollkommen farblose Flüssigkeit mit allen Eigenschaften desjenigen Kohlenwasserstoffs, den Pelletier und Walter unter den Destillationsproducten der Harze, Deville unter denen des Tolubalsams, Glénard und Boudault unter denen des Drachenblutes fanden. Dieser Kohlenwasserstoff erhielt von jenen Chemikern den Namen Retinaphtha, Benzoëne und Dracyl, statt deren Berzelius den passenderen Toluol wählte. Das von Noad erhaltene siedete unter 0,763 m. Barometerstand bei 109—110,5°. Es gab bei der Analyse:

C	91,50	14	=	84	91,3
H	9,03	8	=	8	8,7
	100,53			92	100,0.

Nitrotoluol und Toluidin. Das Toluol verwandelt sich durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure in Nitrotoluol. Dieses, in Weingeist gelöst, geht bei Behandlung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff in Toluidin über. Man versetzt zu Abscheidung des Schwefels mit Salzsäure, dampft die klare Lösung mit Kali ein, und destillirt. Es gehen zuerst Ammoniak und Wasser, später ölige Tropfen von Toluidin über, die indessen noch nicht rein genug sind, um zu erstarren. Man bildet daraus durch Oxalsäure oxalsaures Toluidin, reinigt dieses durch Umkrystallisiren und scheidet das Toluidin daraus mit Kali farblos aus. Es schiesst nun aus seiner Lösung in Aether in Krystallen an. Um jeden Zweifel zu heben, wurde das orangegelbe Toluidinplatinchlorid $Pt\,Cl_2,\ C_{14}\,H_9\,N,\ H\,Cl$ dargestellt und dessen Platingehalt bestimmt. Es enthielt 31,398 p. c.; die Rechnung erfordert 31,6 p. c. Platin.

II. Cumol, Nitrobenzoësäure und Benzoësäure, nach Abel. Das Cumol wurde nach dem Verfahren der Entdecker, Gerhardt und Cahours, durch Destillation reiner Cuminsäure mit 4 Theilen Aetzkalk dargestellt. Es hat, so wie es zuerst übergeht, einen unangenehmen, durch geringe Beimischung einer anderen Substanz bedingten Geruch, der bei der Destillation des Cumols mit Chromsäure verschwindet, ohne dass das Cumol selbst angegriffen wird. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium hatte das Product alle Eigenschaften, die Gerhardt und Cahours von diesem Körper angeben. Der Siedepunct liegt nach einer älteren Angabe von Gerhardt und Cahours bei 144°, nach einer späteren von Gerhardt bei 153°. Nach Noad's Versuchen siedet das Cumol bei 148°. Es gab bei der Analyse:

C	90,34	18	—	108	90,0
H	9,88	12	—	12	10,0
	100,22			120	100,0.

Nitrobenzoësäure. Bei wiederholter Destillation des Cumols mit rauchender Salpetersäure entsteht Nitrobenzoësäure. Die erhaltenen Krystalle wurden analysirt und lieferten einen Kohlegehalt von 50,73 p. c. und einen Wasserstoffgehalt von 3,18. Die nach der Formel HO, C_{14} H_4 NO_4 O_3 berechneten Zahlen sind 50,3 und 3,18. Ausserdem hinterliess das Silbersalz einer Probe 42,14 p. c. Silber, das nitrobenzoësaure Silberoxyd muss 42,33 Silber hinterlassen.

Benzoesäure bildete sich bei mehrtägigem Destilliren von Cumol mit sehr verdünnter Salpetersäure. Die Analyse, sowie alle Eigenschaften, erweisen, dass diese Säure entsteht.

III. Ueber das Cumol und Cumidin, von Nicholson. Das Cumidin C_{18} H_{13} N erhält man aus dem Cumol C_{18} H_{12} genau auf dieselbe Weise, wie das Anilin aus dem Benzol. Man löst Cumol in rauchender Salpetersäure. Nach vollendeter Einwirkung schlägt Wasser aus der Mischung Nitrocumol C_{18} H_{11} NO_4 nieder, was man in Weingeist löst. Diese Lösung wird mehrmals mit Ammoniak und dann mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Endlich destillirt man die Flüssigkeit. Die ganze Operation wird so oft wiederholt, bis alles Nitrocumol verschwunden ist. Nachdem bei der letzten Destillation der Alkohol und das überschüssige Schwefelammonium entfernt sind, sättigt man den Rückstand mit Salzsäure, filtrirt vom ausgeschiedenen Schwefel ab, dampft ein und erhält krystallisirtes salzsaures Cumidin. Die siedende Lösung des salzsauren Cumidins bedeckt sich bei Zusatz von Kali mit einer öligen Schicht von Cumidin. Man dampft zur Darstellung des reinen Cumidins das Destillat der Oelschicht mit Oxalsäure zur Trockne, löst den Rückstand in siedendem Weingeist und reinigt diese Lösung mit Blutkohle. Beim Erkalten schiesst das oxalsaure Cumidin in farblosen Platten an. Man zersetzt von Neuem mit Kali, sammelt das ölähnliche Cumidin, trocknet es über Chlorcalcium und destillirt es rasch. Das Destillat ist völlig reines Cumidin. Es ist in diesem Zustande eine blassgelbe, stark lichtbrechende Flüssigkeit von einem eigenthümlichen Geruch und brennendem Geschmack. In einer Kältemischung von Eis und Kochsalz erstarrt es zu einer Masse von viereckigen Tafeln, welche sich schnell wieder verflüssigen, wenn die Temperatur steigt. Das Cumidin ist sehr löslich in Alkohol, Aether, Holzgeist, Schwefelwasserstoff und den fetten Oelen. Auch Wasser löst eine kleine Menge davon auf. Es reagirt nicht auf gerötheten Lackmus- oder Curcumapapier, verdampft langsam bei gewöhnlicher Temperatur; auf Papier bleibt ein öliger Fleck, welcher nach einiger Zeit verschwindet. Das spec. Gew. dieses Körpers ist 0,9526. In zwei Versuchen, welche mit verschiedenen Proben angestellt wurden, siedete die Flüssigkeit von einem Platindrahte aus bei 225° (Barometerstand

761,1 Millim.). Der Thermometer blieb, während etwa eine Unze Cumidin überdestillirte, constant. Frisch destillirtes Cumidin ist beinahe farblos, allein wenige Minuten der Luft ausgesetzt, ändert es schnell seine Farbe; es wird gelb und endlich dunkelroth. Dieser Farbenwechsel erfolgt noch schneller bei höherer Temperatur. Der Dampf der Base ist entzündlich und verbrennt mit gelber, stark russender Flamme. Das Cumidin hat mit Anilin und Toluidin die gemeinsame Eigenschaft, Fichtenholz intensiv zu färben, allein es zeigt nicht die schöne Reaction mit unterschwefligsaurem Kalk, welche das Anilin charakterisirt. Es bildet, wie die beiden letzteren Basen, sehr leicht krystallisirbare Salze, welche, die Doppelsalze mit einigen metallischen Chloriden ausgenommen, frisch dargestellt, farblos sind; einige indessen nehmen, wenn sie feucht der Luft ausgesetzt, oder bei hoher Temperatur getrocknet werden, eine röthliche Farbe an. Sie sind löslich in Wasser, noch löslicher in Alkohol und reagiren sauer. Die Bildung des Cumidins aus dem Nitrocumol lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken. $C_{18}\ H_{11}\ N\ O_4$ (Nitrocumol) $+$ 6 HS $=$ $C_{18}\ H_{13}\ N$ (Cumidin) $+$ 4 HO $+$ 6 S. Die Resultate einer Stickstoffbestimmung und einer Elementaranalyse, die in folgender Uebersicht zusammengestellt wurden, sind:

C	79,82	18	=	108	80,00
H	9,66	13	=	13	9,63
N	10,67	1	=	14	10,37
	100.15			135	100,00.

Schwefelsaures Cumidin, $C_{18}\ H_{13}\ N,\ HO,\ SO_3$, erhält man durch Sättigen der Base mit verdünnter Schwefelsäure. Es löst sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol, ist geruchlos und hat einen unangenehm bitteren Geschmack. Bei 100° erkennt man den Geruch der Base, indem das Salz eine röthliche Farbe annimmt. Die Analyse ergab:

C	58,66	18	=	108	58,70
H	7,94	14	=	14	7,60
N	—	1	=	14	7,61
O	—	1	=	8	4,35
SO_3	21,77	1	=	40	21,74
				184	100,00.

Salpetersaures Cumidin, $C_{18}\ H_{13}\ N,\ HO,\ NO_5$, durch Sättigen der Base mit Salpetersäure dargestellt, bildet farblose Krystallnadeln. Es löst sich in Wasser und Alkohol und wird bei 100° nicht zersetzt. Die gegebene Formel erfordert 54,54 Kohle u. 7,07 Wasserstoff. Gefunden wurden 54,52 C und 7,37 H.

Salzsaures Cumidin, $C_{18}\ H_{13}\ N,\ H\ Cl$, entsteht durch Sättigen der Basen mit Salzsäure und bildet grosse, farblose, geruchlose Prismen. Diese nehmen, feucht der Luft ausgesetzt, eine röthliche Farbe an. Bei 100° schmilzt das Salz ohne Veränderung, bei höherer Temperatur sublimirt es. Bei der Analyse wurden 62,94 Kohle,

8,34 Wasserstoff und 20,67 Chlor gefunden. Die Rechnung erfordert 62,97 C, 8,17 H u. 20,69 Cl.

Cumidinchloridplatinchlorid. C_{18} H_{13} N, H Cl, Pt Cl_2. Aus einer warmen Lösung von salzsaurem Cumidin scheiden sich bei Zusatz von Platinchlorid und Abkühlen lange gelbe Nadeln des Doppelsalzes aus, die durch Waschen mit kaltem Wasser leicht rein erhalten werden. Siedendes Wasser zersetzt die Verbindung. Wenige Tropfen Alkohol zu einer grossen Menge Salz gesetzt, bilden damit eine Flüssigkeit, auf welcher sich das Salz bald in öligen Tropfen ausscheidet, die nach dem Verdampfen des Alkohols zu orangegelben Krystallen erstarren. Bei 100° wird die Verbindung dunkler, ohne sich zu verändern. Bei höherer Temperatur entwickelt sie salzsaures Cumidin und hinterlässt metallisches Platin. Die Analyse dieses Salzes ergab:

C	31,33	18	=	108,00	31,65
H	4,48	14	=	14,00	4,12
N	—	1	=	14,00	4,12
Cl	—	3	=	106,50	21,21
Pt	28,89	1	=	98,68	28,90
				341,18	100,00.

Mit Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure, Fluorwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Essigsäure und Weinsäure erhält man leicht krystallisirende Salze. Palladiumchlorid giebt in Cumidinlösungen einen dem Platindoppelsalze sehr ähnlichen, Goldchlorid einen violetten, Quecksilberchlorid und Quecksilbercyanid einen weissen, schwefelsaures Kupferoxyd einen grünen Niederschlag. Salpetersaures Silber bildet mit Cumidin ein in Nadeln krystallisirtes Doppelsalz.

Ausser den hier wiedergegebenen Thatsachen enthält die Abhandlung noch einige vorläufige Prüfungen der Zersetzungsweise des Cumidins. Es existirt vielleicht ein Tribromcumidin C_{18} H_{10} Br_3N, Carbocumidid C_{13} H_{12} N CO, Sulfocarbocumidid C_{18} H_{12} N C S, Oxycumidid C_{18} H_{12} N C_2 O_2, Azocumol C_{18} H_{11} N. (*Ann. d. Chem. u. Phys. Bd. LXIII. S.* 281—308. *u. Bd. LXV. S.* 58—70.)

Ueber die Respiration der Thiere, v. Regnault u. Reiset.

Bei den meisten Versuchen, die man bisher über thierische Respiration anstellte, brachte man die dazu dienenden Thiere entweder in einen begränzten, mit atmosphärischer Luft erfüllten Raum und bestimmte nachher die Veränderungen, welche diese Luft dadurch erlitten hatte, oder man liess atmosphärische Luft aus einem Gasometer in einen kleinen Behälter, in dem sich das Thier befand, treten, um die aus dem letzteren austretende Luft wieder zu untersuchen. In beiden Fällen ist es nothwendig, dass die Luft, mit der die Respiration unterhalten wird, nur sehr geringe Abweichungen in ihrer Zusammensetzung erfährt, weil sonst der Versuch nicht mehr

ein Resultat giebt, was dem Athmen in atmosphärischer Luft entspricht. Die Bestimmung geringer Veränderungen der Luft, in welcher die Thiere athmeten, ist aber immer unsicher, weil ihre Ausführung Schwierigkeiten hat.

Die Verff. haben nun ihre Versuchsreihe in ganz anderer Weise angestellt. Die Thiere athmeten nämlich lange Zeit in einem bestimmten Raume Luft, die durch Hinzufügung der verschwundenen und Entfernung der producirten Stoffe immer in einer mit der der atmosphär. Luft gleichen Beschaffenheit erhalten wurde. Es verschwand durch die Respiration stets eine grosse Menge Sauerstoff, an dessen Stelle nachher Kohlensäure trat, die Absorption oder Entwickelung von Stickgas liess sich in der Luft des Apparates nachher durch die Analyse derselben nachweisen, weil das Spiel des Apparates den verbrauchten Sauerstoff genau wieder ersetzte, und daher nur eine Zu- oder Abnahme des Stickgases die Zusammensetzung der eingeschlossenen Luft ändern konnte. Dieser Apparat besteht zunächst aus drei Theilen: 1) Aus dem Behälter, in dem das Thier eingeschlossen wurde; 2) aus dem Condensator für die Kohlensäure; 3) aus dem Sauerstoffentwickelungsapparate, der den Sauerstoffverlust ununterbrochen wieder ersetzt.

Den Käfig für das Thier bildet eine grosse tubulirte Glasglocke von 45 Litre Inhalt, die unten auf einen Messingring gekittet ist. Dieser Ring hat in der Mitte eine kreisförmige Oeffnung, die so gross ist, dass die zum Versuche dienenden Thiere dadurch in die Glocke gebracht werden können. Diese Oeffnung wird nachher durch einen auf dieselbe gekitteten Deckel verschlossen. Die Glocke ist von einem gläsernen Mantel umgeben, dessen Raum mit Wasser gefüllt wird, was man auf einer constanten Temperatur erhält. Der ganze Apparat ruht auf einem besonderen Gestelle. Die oben befindliche Tubulatur der Glocke trägt eine Messingfassung, in welcher mehrere kleinere Tubulaturen befestigt sind. Eine derselben dient dazu, die Luft im Innern des Apparates auf ein Manometer wirken zu lassen, um jederzeit die Tension der Luft im Apparate genau zu kennen. Zwei andere gestatten die Communication der Luft mit dem Kohlensäureverdichtungsapparate.

Der Apparat zur Absorption der Kohlensäure besteht in zwei fast gleichen Glasgefässen, die 3 Litre Inhalt und die Form von Pipetten haben. Ihre unten angebrachten Tubulaturen sind mit Hülfe langer, 20 m. m. weiter Kautschoukröhren, welche ausserhalb mit Zeug bedeckt sind, mit einander verbunden. Oben tragen diese Pipetten gleichfalls Tubulaturen, welche mit denen der Glocke wiederum durch Kautschoukröhren communiciren. In diese Pipetten brachte man nun ungefähr 3 Litre Kalilauge, deren Beschaffenheit man genau kannte. Man stellte die beiden Pipetten auf eine Vorrichtung, mit Hülfe deren sie höher und tiefer gebracht werden konnten. Stand die erste Pipette hoch und die zweite tiefer, so füllte sich die erste mit Luft aus der Glocke, die zweite dagegen mit der Kalilauge. Stellte man umgekehrt die zweite hoch und die erste tiefer, so trat die Luft aus der ersten in die Glocke kohlensäurefrei zurück, wäh-

rend die zweite sich mit Luft aus der Glocke füllte. Um indessen die Wirkung der Pipetten sicherer zu machen, hatte man in dieselben beiderseits offen Glasröhrenstücke gebracht, die beim Zurücktritt der Kalilauge überall von derselben benetzt blieben und somit eine grosse Oberfläche von Kalilauge darboten. Die auf- und absteigende Bewegung der Pipetten brachte man durch ein einfaches Uhrwerk, was durch Gewicht getrieben wurde, hervor. Die eine der beiden Pipetten zog die Luft oben aus der Glocke, die andere aus der Tiefe derselben, damit der Gasinhalt derselben durch die abwechselnden Richtungen der Strömung gemischt wurde.

Der Apparat, der das verbrauchte Sauerstoffgas wieder ersetzte, besteht aus vier grossen Glasgefässen, deren Gestalt die eines oben und unten mit Tubulaturen versehenen Ballons ist. Zwei derselben fassen 25 Litre, die beiden anderen 15. Die oberen Tubulaturen haben eine Metallfassung, in welche zwei mit Hähnen versehene Röhren einmünden. Eine dieser Röhren kann mit der grossen Glocke, in welcher sich das Thier befindet, in Verbindung gebracht werden, die andere dient dazu, das Sauerstoffgas eintreten zu lassen. An die unteren Tubulaturen sind Kupferröhren angekittet, die sich in zwei Zweige spalten: der eine vertikale dient dazu, die Flüssigkeit, welche das Gas aus dem Ballon ausgetrieben hat, wieder abzulassen, der zweite horizontale führt diese Flüssigkeit in den Ballon. Diese Ballons stehen nicht in directer Verbindung mit der Glocke, das Sauerstoffgas streicht erst durch ein mit Kalilauge gefülltes Gefäss, was zugleich dazu dient, den Gang des Athmens der Thiere zu beobachten, man kann die Athemzüge nach der Zahl der hierin aufsteigenden Gasblasen zählen.

Die Ballons wurden zuerst mit concentrirter Chlorcalciumlösung gefüllt. Indem dieselbe aus dem vertikalen Zweige der unten angekitteten Röhre abfliesst, kann jeder derselben durch den horizontalen Zweig mit Sauerstoffgas gefüllt werden. Hat man das Thier durch die Oeffnung in dem Messingboden der Glocke eingesetzt, so zieht man mit einer kräftig wirkenden Luftpumpe zuerst einen raschen Luftstrom hindurch, damit die Luft in der Glocke, bevor der Versuch beginnt, nicht schon verändert wird. Das Wasser, was die Glocke umgiebt, erwärmt man um ein Geringes über die äussere Temperatur. Die vom Thiere entwickelte Wärme ersetzt dann den Wärmeverlust, den das Wasser nach Aussen erleidet. Hat man Temperatur und Barometerstand notirt, so schliesst man die Oeffnung und setzt den Kohlensäurecondensationsapparat in Bewegung. Mit jedem Athemzuge vermindert sich nun der Luftinhalt der Glocke, weil die gebildete Kohlensäure sogleich absorbirt wird. Die Chlorcalciumlösungen in den Sauerstoffballons stehen aber durch eine einfache, an den horizontalen Arm der an die untere Tubulatur angekitteten Röhre befestigte Vorrichtung in einem solchen Niveau, dass sie die Elasticität der Luft innerhalb der Glocke mit der der äusseren Luft stets gleich erhalten, und diese Verminderung des Sauerstoffs sogleich wieder ausgleichen.

Man lässt nun die Thiere so lange in der Glocke, bis sie etwa 100—150 Litre Sauerstoff verzehrt haben. Ein Hund verbraucht eine solche Quantität in etwa 15—20 Stunden, Kaninchen, Hühner, Enten und andere Thiere müssen 3—4 Tage darin verweilen, und in diesem Falle bringt man zugleich ihre Nahrung mit in die Glocke. Die Thiere befanden sich darin ganz wohl. Nach beendigtem Versuche untersuchte man die Luft in der Glocke. Hätte sich eine merkliche Menge Stickstoff bei der Respiration der Thiere gebildet, so würden sie schon während des Versuchs umgekommen sein; die geringen Mengen Stickstoff, welche die Luft in der Glocke aufgenommen hatte, fanden sich durch einen Eudiometerversuch. Sie betrug selten mehr als $^1/_{100}$ des verbrauchten Sauerstoffs. Wasserstoff und Kohlenwasserstoff fanden sich ebenfalls nur in geringen Mengen. Die Kohlensäure endlich bestimmte sich leicht durch die Analyse der Kalilauge, indem man dieselbe mit der vor dem Versuche damit angestellten verglich. Die Verff. geben folgende Resultate ihrer Versuche, die auf 100 Th. verbrauchten Sauerstoffs berechnet sind:

A. Versuche mit einem jungen ausgewachsenen Hunde von 6,390 Kilogrm. Gewicht.

	I. Versuch.	II. Versuch.	III. Versuch.
Verbrauchter Sauerstoff	100	100	100 Grm.
Sauerst. in der gebild. Kohlens.	74,1910	74,987	74,677 „
Anders gebundener Sauerstoff	25,8090	25,013	25,323 „
Entwickelter Stickstoff	0,0549	0,342	0,693 „
Sauerstoffverbrauch in 1 St.	7,4400	8,196	6,893 „

Versuche B. mit einem älteren Hunde, C. mit einem Kaninchen, D. mit einem Huhn.

	B.	C.	D.
Gewicht des Thieres	6,213	2,755	1,280 Kilogrm.
100 Grm. Sauerstoff werden verbraucht in	27 St.	42 St. 46 Min.	53 St.
Verbrauchter Sauerstoff	100	100	100 Grm.
Sauerstoff in d. gebild. Kohlens.	73,986	91,613	91,295 „
Anders gebund. Sauerstoff	26,014	8,387	8,705 „
Entwickelter Stickstoff	0,311	0,495	1,464 „
Sauerstoffverbrauch in 1 St.	6,315	2,720	— „

Versuche über die Respiration desselben Hundes, mit dem die ersten angestellt wurden, in einer Atmosphäre

	E. die 47 p. c. Sauerstoff enthielt:	F. die 60 p. c. Sauerstoff enthielt:
168,350 Grm. Sauerst. werden verbr.	in 21 St.	—
Verbrauchter Sauerstoff	100	100 Grm.
Sauerst. in der gebildeten Kohlens.	77,079	75,146 „
Anders gebundener Sauerstoff	22,921	24,854 „
Entwickelter Stickstoff	0,195	0,296 „
In 1 St. verbrauchter Sauerstoff	8,012	6,507 „

Das Athmen der Thiere in einer so stark mit Sauerstoff beladenen Luft hat weiter nichts Besonderes. Man fand so ziemlich dasselbe Verhältniss zwischen absorbirtem Sauerstoff, producirter Kohlensäure und entwickeltem Stickgase, was sich beim Athmen in gewöhnlicher Luft zeigte. Die Thiere befanden sich darin übrigens ganz wohl. Vögel, die man in ganz reinem Sauerstoffe athmen liess, lieferten gleichfalls nicht wesentlich abweichende Producte. Thiere, die man in einer aus 79 Th. Wasserstoff und 21 Th. Sauerstoff zusammengesetzten Atmosphäre athmen liess, lebten darin sehr lange, ohne ersichtliches Unwohlsein; die Athmungsproducte wichen wiederum nicht von den normalen ab. (*Compt. rend. T. XVI. p.* 17—27.)

Ueber die Bestimmung des Harnstoffs, von E. Millon.

Man wendet nach Millon zur Bestimmung des Harnstoffs in Salpetersäure gelöstes salpetrigsaures Quecksilberoxydul an. Dieses Salz zersetzt sich weder in der Lösung der verdünnten, noch in der concentrirten Säure und es entweicht daher kein Stickoxydgas. Enthält eine solche Flüssigkeit aber zugleich auch Harnstoff, so wird derselbe in Kohlensäure und Stickstoff zersetzt. Erstere fängt man in Kaliröhren auf und berechnet daraus, indem man die gefundene Kohlensäure mit 1,371 multiplicirt, die entsprechende Menge Harnstoff. Man findet mit Hülfe dieser Methode noch 1 Tausendstel Harnstoff im Harne, und es sind nur einige Gramme Harn dazu erforderlich. Die relativen Quantitäten von Harn, Harnstoff und salpetrigsaurem Quecksilberoxydul können sehr bedeutend abgeändert sein, ohne dass dadurch die Bestimmung des Harnstoffs fehlerhaft wird. Auch haben die im Harne gewöhnlichen Bestandtheile, ferner Harnzucker, Milchsäure, Eiweiss, Essigsäure, Buttersäure, Harnfarbstoff, keinen Einfluss auf die Reaction des salpetrigsauren Salzes auf den Harnstoff. Nach Anstellung einer grossen Anzahl von Harnstoffbestimmungen findet Millon beim Harne gesunder Menschen einen auffallenden Zusammenhang zwischen dem spec. Gew. des Harns und der in demselben enthaltenen Harnstoffmenge, dass nämlich die zweite und dritte Ziffer in der auf 4 Decimalstellen berechneten Dichte des Harns die Quantität Harnstoff, die in 1000 Theilen Harn enthalten ist, ausdrückt. Die durch Versuche gefundenen Zahlen, welche ihn zu diesem Schlusse führen, sind unten mit einander verglichen. Die Temperatur, bei welcher die Dichte bestimmt wurde, ist 15°.

Sp. Gew. d. Harns	1,0116	1,0046	1,0092	1,0277	1,0143	1,0110	1,0260	1,0290
Harnst. in 1000 Th.	11,39	4,39	9,88	29,72	11,99	10,60	25,80	31,77.

In krankhaftem Harne von Menschen, ferner in dem Harne verschiedener Thiere, findet sich dieses Verhältniss nicht mehr. In Folgendem ist eine Uebersicht der Resultate von dergleichen Bestimmungen des spec. Gewichtes und des Harnstoffs gegeben. Alle spec. Gew. gelten für 15° Temperatur.

Harn vom Kaninchen. Spec. Gew.	1,0092	1,0149	1,0160
In 1000 Th. enthaltener Harnstoff	3,0100	5,2300	6,1400
Harn vom Hunde. Spec. Gew.	1,0520	1,0540	1,0500
In 1000 Th. enthaltener Harnstoff	111,0700	92,0800	111,0900.

Harn vom Menschen bei Krankheit.

	Spec. Gew.	Harnst. in 1000 Th.
Bei Pneumonie im zweiten Stadium	1,015	39,75
Bei Pneumonie im zweiten Stadium	1,025	45,94
Bei Rheumatismus der Glieder	1,028	43,11
Bei doppelter Pneumonie	1,017	42,90
Bei doppelter Pneumonie	1,024	39,40
Bei Phthisis, dritte Periode	1,043	34,25
Bei Diabetes	1,037	8,25
Bei Diabetes mit Fieberanfällen	1,039	21,50
Bei Diabetes	1,035	5,51.

(*Compt. rend. T. XXVI. p.* 119—121.)

Kleinere Mittheilungen.

Arsen und Kupfer in den Mineralwässern von Kisaingen und Brückenau, nach Fr. Keller. Der Ragoczy enthalt in einem Kruge 3 Pfd. u. 3 Unzen = 18720 Gran (bairisches Medicinalgewicht) Wasser.

Die festen Bestandtheile auf 1 Krug sind:		Es sind erforderlich auf:	
Arsenige Säure	0,0144 Gran	1 Gran	69¹/₅ Krüge
Antimonoxyd	0,0028 „	1 „	357 „
Zinnoxydul	0,0031 „	1 „	322¹/₂ „
Bleioxyd	0,0025 „	1 „	400 „
Kupferoxyd	Spur	1 „ Aller Met.-Oxyde	44 „
Der Pandur enthält auf 1 Krug:		**Es sind erforderlich auf:**	
Arsenige Säure	0,0216 Gran	1 Gran	46 Krüge
Antimonoxyd	0,0024 „	1 „	416¹/₂ „
Zinnoxydul	0,0025 „	1 „	400 „
Bleioxyd	0,0020 „	1 „	500 „
Kupferoxyd	Spur	1 „ Aller Met.-Oxyde	35 „

Man bekommt also, wenn man täglich eine Flasche von diesem Brunnen trinkt, in 7 Wochen 1 Gran arsenige Säure.

Die Brückenauer Stahlquelle wird nicht in Krügen versendet. Sie enthält in einem bairischen Maasse 0,00010 Gran arsenige Säure, 0,00011 Gran Antimonoxyd, 0,00014 Zinnoxydul u. 0,0021 Kupferoxyd. (*Buchn. Rep. Bd. XLVIII. S.* 290—301.)

Ueber die Krystallisation des Schwefels, von Pasteur. Der Verf. erhielt aus der Lösung des Schwefels im Schwefelkohlenstoffe beide Krystallformen desselben, als die Lösung freiwillig verdunstete. Die schief rhombischen Prismen hatten die primitive Form ohne alle Modification, waren anfangs durchsichtig gelb, und wurden bald spröde, zerreiblich und undurchsichtig und blassgelb. (*Compt. rend. T. XXVI. p.* 48—49.)

Ueber Schwefelkohlenstoff für Aether und Chloroform, von Dr. Aloys Martin in München. Man hat kürzlich angegeben, dass vom Apotheker Traulow zu Christiania ein neues Betäubungsmittel erfunden sei, was besser wirke als alle bisher angewandten Mittel. Dieses ist Schwefelkohlenstoff. Die vom Verf. damit angestellten Versuche haben aber derartige Erfolge gehabt, dass er vor der Anwendung des Schwefelkohlenstoffs warnt. Thiere, mit welchen man Versuche anstellte, wurden erst nach längerem Einathmen des Dampfes betäubt, erholten sich nur mit Mühe und starben oft. Die Wirkung, die der Verf. beim Einathmen selbst verspürte, war höchst ungünstig. (*Beilage zur Deutschen allgemeinen Zeitung vom 29. Februar* 1848.)

Analyse des Blutes von einem von Encephalitis mit nachfolgendem Erysipelas befallenen Kranken, von Poggiale und Marchal de Calvi.

	Arteriell. Blut.	Ven. Blut.
Feste Bestandtheile	177,54	181,59
Wasser	822,46	818,41
	1000,00	1000,00.

Wasser	822,46	818,39
Fibrin	6,17	6,08
Albumin	66,03	61,37
Blutkörperchen	97,46	106,05
Fette	1,10	1,20
Chlornatrium	3,15	3,29
Lösliche Salze	2,10	2,19
Phosphorsaurer Kalk	0,79	0,76
Eisenoxyd	0,63	0,58
Verlust	0,11	0,09
	1000,00	1000,00.

Das Blut wurde gleichzeitig durch Oeffnen der Art. temporalis und Aderlass am Arme gewonnen. (*Compt. rend. T. XXVI. p.* 143.)

Ueber Guaza, die ostindische Hanfpflanze, von Faber. Herr Faber zu London theilt in einem Briefe an Baückner, Lampe et Comp. zu Leipzig mit, dass das Harz dieser Pflanze, über welches bereits einige Notizen (Centralbl. 1847. S. 137 u. 909) gegeben wurden, in Ostindien ebenso wie Opium in Krankheiten angewandt werde. Es soll in convulsiven Krankheiten, bei Tetanus und Hydrophobie wirksam sein. Nach von Dr. O'Shaughnessy zu Calcutta angestellten Versuchen ist es ein directes Antidot gegen Strychnin. Ueber die berauschende Wirkung stimmt der Bericht mit dem in dem eingangs citirten früheren von Riegler überein. (*Arch. d. Pharm.* 2. *R. Bd. LIII. S.* 61.)

Ueber das spec. Gew. geschmolzener Gebirgsarten, v. Delesse. Meistens ist das spec. Gew. geschmolzener Gebirgsarten geringer als das der natürlichen. Granite, granitoidische Gebirgsarten und quarzige Porphyre verlieren 9—11; syenitische Granite, Syenite 8—11; rothe, braune und grüne Porphyre, mit u. ohne Quarz, aber mit Grundmasse von Albit, Oligoclas, Andesit 8—10; Diorite u. Dioritporphyre 6—8; Melaphyre 6—7; Trachyte 4—5; alte vulkanische Felsarten, Basalte 3—4; neue vulkanische 0—3 p. c. ihres spec. Gewichtes. Wenn krystallinische Felsarten in den amorphen Zustand übergehen, so erleiden sie, wenn mehr Kieselerde und Alkali vorhanden ist, einen grösseren, wenn Kalk, Eisenoxyd und Thonerde vor-

herrschen, einen geringeren Verlust ihres ursprünglichen spec. Gewichtes. (*Compt. rend. T. XXV. p.* 545.)

Analyse eines Zeichenpulvers für Wäsche, von H. Stöss. Man verkaufte auf der Frankfurter Messe ein Pulver und messingene Lettern, welche, mit einem aus jenem Pulver und Essig gemachten Brei überstrichen, zum Druck auf Zeug dienen sollen. Die bedruckten Zeuge sollen mehrere Tage lang trocken gehalten werden, worauf die Schrift nicht mehr der Lauge weiche. Das Pulver ist rothbraun. Es besteht der Analyse zufolge aus Eisenvitriol und Eisenoxyd, was nach dem angeführten Verfahren allerdings Rostflecke auf dem Zeuge hinterlässt. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XVI. S.* 25.)

Harnstoff im Humor vitreus, nach Millon. Der Humor vitreus des Ochsenauges hinterlässt beim Eintrocknen 1,63 p.c. Rückstand. Nach Berzelius findet man darin Chlornatrium, etwas Eiweiss und in Wasser lösliche organische Materie. Dieser Rückstand enthält nach Millon 20—35 p. c. Harnstoff. Derselbe glaubt, dass jene Flüssigkeit wesentlich weiter nichts als Kochsalz und Harnstoff enthalte. Der Humor vitreus des Menschen- und Hundeauges verhält sich ebenso. Auch im Humor aqueus findet man Harnstoff u. Kochsalz. (*Compt. rend. T. XXVI. p.* 121.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**



22. März 1848. № 13.

Redaction: *Dr.* W. Knop.

Ueber einige besondere Eigenschaften des Iods, Phosphors und der Salpetersäure, von Niepce de St. Victor.

Der Verf. hat beim Iod, Phosphor und bei der Salpetersäure einige bisher nicht erkannte Eigenschaften beobachtet und davon eine technische Anwendung gemacht.

Das Iod legt sich nämlich, wenn man es dampfförmig auf mit Schwarz theilweise bedeckte weisse Flächen, auf einen Kupferstich oder beschriebenes Papier wirken lässt, nur auf die schwarzen Stellen an, nicht auf die weissen. Setzt man einen Kupferstich bei einer Temperatur von 15—20° dem Dampfe des Iods aus, und legt man denselben nachher auf ein mit Stärke geleimtes Papier, was man zuvor mit einem schwach durch Schwefelsäure angesäuerten Wasser angefeuchtet hat, so erhält man darauf einen Abdruck der Zeichnung. Dergleichen Bilder halten sich zwar nicht lange am Luftzutritt, allein man kann sie, indem dieselben auf eine Glastafel aufgeleimt werden, haltbar machen. Von einem auf die angegebene Weise zugerichteten Kupferstiche können mehrere Abdrücke genommen werden, ohne dass ein neues Iodiren nöthig wäre, die späteren werden sogar besser als die ersten Abzüge. Setzt man einen Kupferstich den Ioddämpfen zu lange Zeit aus, so nimmt endlich auch der weisse Theil desselben, namentlich wenn das Papier selbst mit Stärke geleimt ist, Iod auf. Aber auch in diesem Falle treten beim Abdruck die schwarzen Partien stärker hervor. Der Kupferstich selbst leidet dabei durch-

aus nicht und kann wiederholt zu diesem Zwecke gebraucht werden. Man kann alle Arten von Zeichnungen, mögen sie mit fetter oder wässriger Tinte, wenn letztere nur kein Gummi enthält, auf diesem Wege abdrucken, nur müssen dergleichen Zeichnungen zuvor einige Minuten lang zuerst in ein schwach ammoniakalisches und später in ein mit Schwefelsäure, Salzsäure, oder Salpetersäure schwach versetztes Wasser gelegt werden. Erst hierauf nehmen sie den Ioddampf an. Besser noch als auf mit Stärke überzogenem Papier bilden sich die Abdrücke auf ebenen Flächen von Porcellan, Elfenbein, Beinglas etc. ab, wenn man sie mit Stärke bedeckt. Die darauf durch die Iodstärke ausgedrückte Zeichnung kann man nachher durch Ueberziehen mit einem Firniss dauerhaft machen. Beim Abnehmen eines Kupferstichs bedient man sich mit Vortheil einer Scheibe von Opalglas, hinter welches man, um es weniger durchsichtig zu machen, ein Blatt Papier klebt. Auf solchen Platten erhält man ein verkehrtes Bild. Arbeitet man aber auf Scheiben von gewöhnlichem Glase, und kehrt man dieselben nachher um, so erhält man rechte Bilder, und man hat nur nöthig, nachher ein Blatt Papier dahinter zu kleben, um die Zeichnung mehr hervortreten zu lassen.

Setzt man einen Kupferstich nur einige Minuten lang dem Ioddampfe aus, legt ihn darauf auf eine Silberplatte und presst stark, so kann man durch Quecksilberdämpfe auf einer solchen Platte dieselben Bilder, wie durch Daguerrotypie hervorrufen. Auf Kupferplatten kann man gleichfalls Bilder in schwarzer Zeichnung erzeugen, wenn man ebenso verfährt, die Platten aber statt des Quecksilberdampfes mit Ammoniakdämpfen behandelt.

Bei einem Versuche wurde ein Stück Elfenbein mit einem Stück Ebenholz zusammengefügt, die Oberfläche hierauf vollkommen geebnet, so dass man eine einzige Fläche hatte, welche zur Hälfte weiss, zur Hälfte schwarz war. Sie wurde nun dem Ioddampfe ausgesetzt und auf Kupfer gepresst. Es bildete sich dann nur der schwarze Theil ab. Selbst wenn man die Iodämpfe so lange wirken liess, dass sich auch das Weiss imprägnirte, konnte man beim Abdrucke immer noch den weissen vom schwarzen Theil deutlich unterscheiden. Chlor und Brom wirken ebenso wie Iod, nur sind die Bilder, welche Chlor erzeugt, viel schwächer. Wenn man die Silber- oder Kupferplatten mit Stärke überzieht und nun die iodiirten Zeichnungen darauf abdruckt, so geht das Iod an das Metall, und bleibt nicht in Verbindung mit Stärke.

Phosphor verhält sich, indem er langsam an der Luft verbrennt, ebenso wie Iod, das Verbrennungsproduct legt sich gleichfalls vorzugsweise an die schwarzen Stellen einer Zeichnung an. Presst man einen mit phosphorigen Dämpfen behandelten Kupferstich auf eine Kupferplatte und setzt dieselbe nachher den Dämpfen von Ammoniak aus, so erhält man eine sehr vollkommene Zeichnung. Auf der Kupferplatte selbst sieht man, nachdem man den Kupferstich abgehoben hat, keine Spur eines Bildes, es tritt erst durch die Einwirkung des Ammoniaks hervor. Will man auf solchem Wege Bilder auf einer Silberplatte erzeugen, so muss dieselbe, nachdem sie auf den

Kupferstich gepresst wurde, Quecksilberdämpfen ausgesetzt werden. Wie lange man auch einen Kupferstich den phosphorigen Dämpfen aussetzt, immer imprägnirt sich nur das Schwarz mit denselben; nur erscheint nach längerer Einwirkung der Dämpfe das Bild schon etwas auf der Metallplatte, auf welche man den Kupferstich aufgepresst, sichtbar.

Der Dampf von Auripigment legt sich nur an die schwarzen Stellen eines Kupferstichs an, und wenn man einen damit ohne alle weitere Vorrichtung präparirten Stich auf eine Silber- oder Kupferplatte aufpresst, so erhält man sogleich ein Bild.

Lässt man die Dämpfe, welche von concentrirter Salpetersäure aufsteigen, auf eine Schrift, einen Kupferstich, oder überhaupt auf einen in irgend einer Weise mit Schwarz verzeichneten weissen Grund wirken, so liefert derselbe nachher, wenn er auf eine Kupfer- oder Silberplatte gepresst wird, ein ziemlich deutliches negatives Bild. Die weissen Partien sind nämlich mit einem weissen Dunst überzogen, während an den schwarzen Stellen das blosse Metall erscheint. Setzt man dem Salpetersäuredampfe ein aus weissem Holze und Ebenholze zusammengesetztes Täfelchen aus, so druckt sich nachher nur das Weiss auf Metall ab. Uebrigens gilt hier bei zu langer Dauer der Einwirkung auch wieder das, was schon oben beim Iod gesagt wurde: es imprägnirt sich endlich auch der sonst frei bleibende Theil mit dem Dampfe. Chlorkalk giebt, wie Salpetersäure, negative Bilder, die weissen Stellen eines Kupferstichs beladen sich mit Dampf, die schwarzen bleiben frei.

Wenn man schwarz und weiss gezeichnete Vogelfedern den Dämpfen vom Iod aussetzt, so kann man dieselben 8—10 mal auf eine Kupferplatte abdrucken. Man erhält Bilder, bei denen man schwarz und weiss noch immer deutlich unterscheiden kann. Dasselbe Resultat gaben dergleichen Federn, die man in Iodtinctur getaucht und auf mit Stärke überstrichenes Papier abdruckte. Tauchte man solche schwarz und weiss gezeichnete Vogelfedern in verdünnte Salpetersäure und liess man sie dann abtrocknen, so erhielt man auf Kupfer negative Abdrücke, indem jetzt nur die weissen Stellen ausgedrückt wurden. Salzsäure wirkt nicht so gut als Salpetersäure. Eine Lösung von Chlorkalk giebt, wie der Dampf, den trockner Chlorkalk ausstösst, negative Bilder, während man mit Chlor positive erhält. Setzt man Kupferstiche dem Gase, was trockner Chlorkalk ausstösst, aus, oder taucht man sie in eine Chlorkalklösung, bringt man dieselben nachher auf ein mit Lackmus gefärbtes Papier, so entfärbt sich letzteres, so weit es die weissen Stellen berührt. Taucht man Kupferstiche dagegen in Chlorwasser, und legt man sie nachher auf Lackmuspapier, so bilden sich die schwarzen Stellen derselben mit rother Farbe auf dem blauen Grunde ab. (*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *Sér. T. XXII. p.* 85—97.)

Ueber die krystallinische Structur des Eisens, v. F. Glocker.

Das gediegene Eisen, was man bis jetzt kennt, hat einen hackigen Bruch, der zuweilen in das Unebene übergeht. Eine eigentlich krystallinische Structur ist nicht wahrnehmbar. Nur bei einigen Meteoreisenmassen hat man Andeutungen einer blättrigen Structur beobachtet, die indessen so undeutlich war, dass man ihre Richtung nicht näher bestimmen konnte. Die Widmannstätten'schen Figuren, die durch Aetzen angeschliffener Flächen bei manchen Meteoreisen hervortreten, zeigen vielleicht eine octaëdrische Structur des Eisens an. Da indessen auf dem frischen Bruche von meteorischem und tellurischem Eisen noch niemals Blätterdurchgänge nach den Flächen des Octaëders bemerkt wurden, so liegt die Entstehung der Widmannstättenschen Figuren wohl mehr darin begründet, dass die Meteoreisen, bei welchen sie sich zeigen, Anhäufungen unvollkommen ausgebildeter oder dicht gedrängter Octaëder sind. Eine octaëdrische Structur ist beim Eisen nicht durch directe Beobachtung zu erweisen, dagegen hat man unter Umständen bei demselben schon längst eine blättrige Structur nach den Flächen des Würfels beobachtet. Sie findet sich beim Stabeisen, namentlich wenn es eine Zeit lang der Glühhitze ausgesetzt und erweicht wurde. Die beiden in der Nähe von Braunau niedergefallenen Meteoreisenmassen und eine später bei Schwiebus zwischen verschiedenen Geschieben aufgefundene setzen es ausser Zweifel, dass auch das gediegene Eisen eine cubische Structur habe. Beide Eisenmassen erscheinen zwar beim Zerreissen hackig und wie eine compacte Masse, haben aber drei deutliche, zu einander rechtwinklige Blätterdurchgänge. Namentlich zeigt das Meteoreisen von Schwiebus eine besonders deutlich krystallinische Structur, wenn man dünne Stücke an Stellen, wo sie einen Riss haben, zerbricht. Man sieht dann auf den Bruchflächen deutlich rechteckige parallelepipedische Stücke aus der Ebene des Bruchs hervortreten, die sehr scharfe Ecken und Kanten haben. Bei aller dieser Vollkommenheit der krystallinischen Structur findet man immer noch einen sehr wesentlichen Unterschied in dem Verhalten dieses Meteoreisens und dem anderer krystallisirter Mineralkörper. So lassen sich Gyps, Kalkspath, Schwerspath, Glimmer nicht allein leicht zerschlagen, sondern auch nach den vollkommenen Blätterdurchgängen in mehr oder weniger deutliche Lamellen spalten. Das Eisen aber lässt sich gar nicht zerschlagen, und nur an solchen Stellen, wo es Risse hat, so durchbrechen oder zerreissen, dass jene krystallinische Beschaffenheit sichtbar wird, und die auf diesen Flächen hervortretenden krystallinischen Stücke lassen sich selbst nicht weiter spalten. Beim Zersägen oder Zerschneiden sieht man auf den Flächen nicht die geringste Spur von Linien, die auf eine krystallinische Structur hindeuten. Der Grund hiervon liegt in der ausserordentlichen Zähigkeit und Geschmeidigkeit, vermöge deren sich das Eisen in einer Richtung besonders leicht ausdehnen und zusammendrücken lässt. Findet aber nach langer gewaltsamer Kraftanwendung endlich eine Tren-

nung durch die frische Masse hindurch statt, oder bildet sich ein Sprung, so kommt dann auch wirklich, wie bereits oben bemerkt, die krystallinische Beschaffenheit zum Vorschein. Der vorhin erwähnte auffallende Unterschied zwischen der Structur bei geschmeidigen Metallen und anderen Mineralien macht es zugleich einleuchtend, dass der Ausdruck Spaltbarkeit, insofern man damit die krystallinische Structur eines Minerals ausdrücken will, nicht allgemein passend ist. Die Spaltbarkeit ist etwas Secundäres, was mit der primitiven krystallinischen Structur verbunden sein kann oder nicht. (*Poggend. Ann. Bd. LXXIII. S.* 332—336.)

Ueber die Zusammensetzung des Materials der englischen Töpferei, von A. Couper.

Man bezieht in England den Thon von Cornwall, Dorset und Devonshire. Dieser Thon ist der Rückstand von zersetztem Feldspath. Den feinsten Thon, sogenannten Chinathon, gewinnt man in England durch Abschlämmen des natürlichen Materials. Den durch Absetzen vereinigten Schlamm setzt man 4—5 Monate lang der Luft aus, worauf die Massen versendet werden. Die gemeineren Thonarten, die durch schichtenweise Ablagerung des unlöslichen, von zersetztem Feldspath hinterbleibenden Rückstandes in grosser Ausdehnung gefunden werden, unterscheidet man, je nachdem sie ihrer verschiedenen Bestandtheile wegen zu besonderem Zwecke dienen. Die oberste Schicht der Thonlager macht der Sandthon aus und dient vorzüglich zur Manufactur der salzglasirten Waare. Die zweite Schicht der Thonlager liefert den Pfeifenthon, der, weil er sich beim Brennen mehr als der Sandthon zusammenzieht, nicht zu Geschirr verarbeitet wird. Die Bestandtheile dieser bei 100° getrockneten Thon sind:

	Chinathon.		Sandthon.	Pfeifenthon.
Kieselerde	46,32	46,29	66,68	53,66
Thonerde	39,74	40,09	26,08	32,00
Eisenoxydul	0,27	0,27	1,26	1,35
Kalk	0,36	0,50	0,84	0,40
Talkerde	0,44	—	Spur	Spur
Wasser u. Alkalien	12.67	12,67	5,14	12,08
	99,80	99,82	100,00	99,49.

Der blaue Thon macht diejenige Schicht aus, welche man am meisten schätzt, weil er sich vollkommen weiss brennt und überhaupt die grösste Aehnlichkeit mit dem Chinathon hat.

Der rothe oder braune Thon, der sich in der Gegend von Glasgow sehr reichlich findet, ist ein Thon der obersten Schichten, er enthält eine bedeutende Menge Eisenoxyd, wodurch er eine tief braune Farbe erhält. Er dient zu ordinairen schwarzen Töpferwaaren, zu Blumentöpfen u. derg. m., und bedarf keiner sehr grossen

Hitze zum Schmelzen. Der gelbe Thon, der sich in den verschiedensten Gegenden Englands findet, hat seinen Namen von seiner vor wie nach dem Brennen von Eisenoxyd herrührenden Farbe. Der feuerfeste Thon ist ebenfalls in England sehr häufig. Er führt den Namen Marl, und dient zu allen solchen Gefässen, die eine hohe Temperatur ertragen müssen. Man verfertigt daraus die Häfen für die Glashütten, Schmelztiegel etc. Die Analysen dieser bei 100° getrockneten Thone sind:

	Blauer Thon.	Rother Th.	Gelber Th.	Feuerf. Th.
Kieselerde	46,38	49,44	58,07	66,16
Thonerde	38,04	34,26	27,38	22,54
Eisenoxydul	1,04	7,74	3,30	5,31
Kalk	1,20	1,48	0,50	1,42
Talkerde	Spur	1,94	Spur	Spur
Wasser	13,57	5,14	10,30	3,14
	100,23	100,00	99,55	98,57.

Porcellan oder China fabricirt man in England aus Granit (*cornish stone*), Chinathon, Feuerstein und Knochenerde. Die folgenden Analysen I. II. III. zeigen die Zusammensetzung von Porcellan verschiedener Porcellanmanufacturen zu Staffordshire:

	I.	II.	III.
Kieselerde	39,88	40,60	39,685
Thonerde	21,48	24,15	24,650
Kalk	10,06	14,22	14,176
Eisenoxydul / Phosphors. Kalk	26,44	15,32	15,860
Talkerde	—	0,43	0,311
Alkali	2,14	5,28	5,792
	100,00	100,00	100,000.

Andere Porcellane und gemeines weisses Gut ergab bei der Analyse:

	Berliner Porc.	Chinesisches Porc.	Gemeines Porc.	Gem. weiss. Irdengut.
Kieselerde	72,96	71,04	68,96	68,55
Thonerde u. Eisenoxydul	24,78	22,46	29,24	29,13
Kalk	1,04	3,82	1,60	1,24
Alkali	1,22	2,68	—	—
	100,00	100,00	99,80	99,92
Spec. Gewicht	2,419	2,314	2,314	2,36

Die zur Glasur dienenden Substanzen sind Borax, Chinathon, Feuerstein, Granit, Gyps u. Bleiweiss. Die folgenden Zahlen drücken die Zusammensetzung einer Glasur und einer Fritte für weisse Waare aus:

	Weisse Glasur.	Fritte.
Kieselsäure	43,66	55,98
Kalk	0,52	2,52
Thonerde u. Eisenoxyd	9,56	10,38
Borax	20,08	31,12
Kohlensaurer Kalk	10,88	—
Bleiweiss	15,19	—
	99,89	100,00.
Spec. Gewicht	—	2,345.

Gefärbte Glasuren werden durch verschiedene Mittel hervorgebracht. Ein Stück eines in Amerika einige Fuss in der Erde gefundenen rothen Irdengutes, hatte eine sehr schön weisse Glasur. Die Untersuchung derselben ergab, dass sie aus Eisen, Thonerde, Kieselerde, Kalk, schwefels. Kalk und Antimonoxyd zusammengesetzt war. Die Rockinghamer Glasur hat einen schönen Metallschimmer. Sie wird aus Granit, Feuerstein, Mangan, Mennige zusammengesetzt. Die Bestandtheile werden mit Thonmilch angemacht. Die Glasur für gemeine schwarze Waare besteht aus anderen Verhältnissen derselben Bestandtheile. Die Glasur für gelb gefärbtes Gut wird aus Feuerstein, Mennige u. Cornish Stone zusammengesetzt. Die ägyptische Waare erhält ihre schön schwarze Farbe durch eine aus Mangan, Cornish Stone, Mennige und Feuerstein zusammengesetzte Glasur. (*Philos. Mag. Journ. of Sc.* 3. *Ser. Vol.* 31. *p.* 435—444.)

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Brucin, von Rosengarten.

Gerhardt hat vor längerer Zeit angegeben, dass man bei Behandlung von Brucin mit Salpetersäure den Salpeteräther erhalte, was von Liebig bestritten wurde. Laurent hat später den von Gerhardt angestellten Versuch wiederholt, und als er das Gas, was sich bei Behandlung von 15 Grm. Brucin mit Salpetersäure entwickelte, durch ein mit Kalk gefülltes Rohr leitete, und nachher mit einer Kältemischung abkühlte, einen Gramm einer Flüssigkeit erhalten, die leicht flüssig war, den Geruch des Salpeteräthers hatte, und nachdem sie rectificirt war, 29 p. c. Kohle und 6 p. c. Wasserstoff bei der Analyse gab. Diese Flüssigkeit ist nach Laurent, wiewohl der Kohlenstoff um ein Minus von 3 p. c. von dem des Salpeteräthers differirt, dennoch für Salpeteräther zu halten. Den orangefarbenen Rückstand nach der Behandlung des Brucins mit Salpetersäure erhielt Laurent krystallinisch. Er betrachtet diese Substanz, der er den Namen Kakothelin gab, als eine bestimmte Verbindung, die nach seiner Analyse die Formel C_{42} H_{22} N_4 O_{20} ist. Man erhält nach ihm, indem man zu 1 Aeq. Brucin 3 Aeq. Salpetersäure addirt und 1 Aeq. Salpeteräther nebst 2 Aeq. Wasser subtrahirt, die Formel des Kakothelins.

Diese von Gerhardt und Laurent angegebenen Reactionen hat der Verf. geprüft. Es wurde geschmolzenes Brucin in einer Retorte mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. in der Kälte übergossen. Es findet eine starke Gasentwickelung statt, wobei sich indessen nur wenig rothe Dämpfe entwickeln. Nachdem das Gas durch ein Kalk- und Chlorcalciumrohr geleitet war, brannte es mit grüner Flamme, es färbte Eisenlösung sogleich schwarz und wurde von Schwefelsäure leicht aufgenommen, die sich dadurch zuerst blau, später röthlich färbte. Setzt man zu der Säure zuerst einige Tropfen Wasser, so entwickelt sich sogleich viel Gas; man bemerkt den Geruch der salpetrigen Säure und rothe Dämpfe.

Das wie vorhin angegeben gereinigte Gas wurde mit Hülfe von Kupferoxyd, dem man metallisches Kupfer vorgelegt hatte, verbrannt. Man fand das Verhältniss der Aequivalente vom Kohlenstoff zum Wasserstoff I. 4 : 6,05; II. 4 : 6,38, was weit von dem, welches man bei den Aetherarten findet, abweicht. Der Rückstand vom Brucin hatte ein röthgelbliche Farbe. Er schied sich aus seiner Auflösung in mit Salpetersäure stark angesäuertem Wasser in schön gelben, unter dem Mikroskope regelmässig krystallinischen Blättchen aus. Unter den folgenden Analysen sind die mit I. und II. bezeichneten von dem getrockneten nicht krystallisirten, die mit III. u. IV. überschriebenen von dem krystallisirten Kakothelin gemacht:

	I.	II.	III.	IV.		
C	51,68	51,86	51,57	51,50	42	51,43
H	5,44	5,51	4,75	4,80	22	4,48
N	13,58	—	12,69	—	4	11,43
O	29,30	—	30,99	—	20	32,66
	100,00		100,00			100,00.

Die Lösung des Kakothelins giebt, mit salpetersaurem Silber und Ammoniak versetzt, einen flockigen Niederschlag. Ebenso verhält sie sich zu Quecksilber und Bleisalzen. Beim Erhitzen verpufft das Silbersalz. Die Reactionen stimmen überhaupt mit den von Gerhardt beschriebenen überein. Durch Behandlung des Brucins mit einem Gemisch von Braunstein und Schwefelsäure erhielt man in dem wässrigen Destillate einen Stoff von eigenthümlichem Geruch, der aus salpetersaurer Silberlösung das Silber als Metallspiegel fällte. Es wurde durch Kali nicht verändert, und war demnach kein Aldehyd; Ameisensäure war in dem Destillate gleichfalls nicht vorhanden. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV. S.* 111—115.)

Ueber einige Eigenschaften des Schwefels, v. Ch. Deville.

Wenn man den weichen rothen Schwefel ein zweites Mal umschmilzt und die geschmolzene Masse rasch erkalten lässt, so entfärbt er sich bei 120° nicht mehr wie gewöhnlich, sondern behält seine tief rothe Farbe bis zum Augenblicke der Krystallisation. Er

bildet dann prismatische, durchsichtige und ihrer Form nach mit denen des gelben Schwefels übereinstimmende Krystalle, die aber mehr oder weniger roth gefärbt sind. Diese Färbung ist von nun an sehr constant, man mag den Schwefel erhitzen, auf welche Temperatur man wolle, und schnell oder langsam abkühlen, immer behält er die röthliche Färbung. Giesst man denselben in kaltes Wasser, so erhält man den zähen sowohl wie den spröden Schwefel stets von rothbrauner Farbe. Die rothen Prismen erleiden hinsichtlich ihrer Undurchsichtigkeit und Dichtigkeitszunahme nach und nach dieselbe Veränderung wie die gelben. Unter den Mikroskope erscheinen diese Krystalle kurz nach ihrer Bereitung vollkommen durchsichtig und sehr gleichmässig gefärbt. Sie lösen sich sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und ertheilen der Lösung eine rothe Farbe. Beim Verdunsten setzt diese Lösung mehr oder weniger ins Orangefarbene ziehende rhombenoctaëdrische Krystalle von gelbem Schwefel ab. Die färbende Substanz scheint überhaupt weniger Neigung zur Krystallisation zu haben, sie umgiebt die vorigen Krystalle ringsum in Form von warzenförmigen Anhäufungen. Endlich überziehen sich die rhombenoctaëdrischen Krystalle mit kleinen Prismen, die denen des geschmolzenen Schwefels ähnlich und zuerst roth sind, bald aber gelb und undurchsichtig werden. Giesst man jetzt die Flüssigkeit in ein anderes Gefäss, so erhält man zuerst nur rhombenoctaëdrische Krystalle ohne alle Beimischung von Prismen. Die hiervon abgegossene Flüssigkeit liefert dann in einem zweiten Gefässe 1) stark rothe rhombenoctaëdrische Krystalle, bei denen man aber wahrnimmt, dass diese rothe Farbe sehr ungleichmässig in der Masse vertheilt ist; 2) rothe prismatische Krystalle, die bald undurchsichtig und gelb werden; 3) einen röthlichen warzenförmigen Ueberzug, der lange weich bleibt und eine geringe Menge des Lösungsmittels hartnäckig zurückhält. Dieselben Erscheinungen beobachtet man, wenn die Lösung der rothen prismatischen Krystalle, oder die des gefärbten erstarrten Schwefelkuchens, oder die des gewöhnlichen rothen oder bernsteingelben Schwefels verdunstet. Alle diese Lösungen setzen den Schwefel in zwei verschiedenen Formen ab. Die rhombenoctaëdrischen Krystalle des Schwefels zeigten niemals etwas Aehnliches, aus ihren Lösungen in Schwefelkohlenstoff schieden sich beim Abdunsten niemals andere Krystalle als wiederum octaëdrische aus. Das Auftreten der prismatischen Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur scheint davon herzurühren, dass sich in den Lösungen eine Quantität weichen Schwefels erhält.

Der Schwefelkohlenstoff nimmt bei 12° von allen verschiedenen Varietäten des Schwefels gleichviel, nämlich 0,35, oder in runder Zahl $^1/_3$ seines Gewichtes auf. Bei dieser Auflösung hinterlässt der octaëdrische Schwefel keinen Rückstand. Der prismatische Schwefel, mag er erst frisch dargestellt oder schon umgewandelt sein, hinterlässt, wenn er so lange mit Schwefelkohlenstoff behandelt wurde, bis derselbe nur noch Spuren auszieht, einen weisslichen, sehr leichten, 0,03 p. c. betragenden Rückstand, der von den Oberflächen der

Prismen herrührt. Derjenige Schwefel aber, der rasch abgekühlt wurde, wie der Blumenschwefel, hinterlässt einen sehr merklichen, 0,11 bis 0,35 p. c. betragenden Rückstand. (*Compt. rend. T. XXVI. p.* 117—119.)

Darstellung des Chloroforms nach Larocque und Huraut und nach Godefrin.

Laroque und Huraut gaben für das Chloroform, was, wie es scheint, jetzt ausser seiner Anwendung in der Chirurgie noch technische gefunden hat, indem es Copal, Gummilack, Kautschuk, fette und flüchtige Oele, Iod, Brom, organische Basen und Fette sehr gut auflöst, die folgende Vorschrift, nach welcher man viel mehr Ausbeute erhält als nach der Soubeiran'schen Vorschrift. Bei Befolgung der letzteren gewinnt man 2—3 Zehntel Chloroform vom Gewicht des angewandten Alkohols, während die der Verff. auf 1000 Grm. Alkohol 600—650 Gram. Chloroform liefert. (Nach Meurer's Methode, s. d. Jahrg. S. 154, liefert ein Pfund Weingeist von 80 p. c. R. 5—6 Unzen reines Chloroform. D. Red.) Man nimmt 35—40 Lit. Wasser und erwärmt sie auf 40°. Hierauf zertheilt man darin 5 Kilgrm. gebrannten Kalk, den man zuvor löscht, und 10 Kilgrm. Chlorkalk, so wie er im Handel vorkommt. Endlich schüttelt man 1—1½ Lit. Weingeist von 85° dazu und erhitzt so rasch als möglich bis zum Sieden. Sobald der Hals der Blase heiss ist, entfernt man das Feuer, indem die Destillation nun von selbst zu Ende geht. Die über dem Chloroform schwimmende wässrige Flüssigkeit hebt man zu der folgenden Darstellung auf, mischt sie mit einem Litre Weingeist und destillirt dieses Gemisch mit demselben Verhältniss von Wasser, Weingeist, Chlorkalk und Aetzkalk, wie zuerst. Das Chloroform wird schlüsslich mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium geschüttelt und rectificirt. Wenn man auf solche Weise in vier aufeinanderfolgenden Operationen 4½ Litre Weingeist verarbeitet, so erhält man 2620 Grm. Chloroform. Die von Soubeiran gemachte Beobachtung, dass man um so mehr Ausbeute erhält, je schneller das Gemisch erhitzt wird, bestätigen die Verff. Durch Zusatz von Kalk und Erhitzen im Wasserbade kann das Uebersteigen, was nach der Soubeiran'schen Methode so leicht eintritt, verhütet werden. Ausserdem ist das Chloroform bei guter Leitung der Operation sogleich chlorfrei, und es werden die Destillirgefässe nicht so sehr angegriffen.

Godefrin setzt in einen kupfernen Kessel, der als Wasserbad dient, eine Steinkruke, bringt in dieselbe 30 Litre Wasser, was auf 60° erwärmt ist, und 5 Kilogrm. trocknen guten Chlorkalk, mischt hierauf und schüttet sogleich 1 Litre Weingeist von 86° hinein. In den Hals wird ein niedergebogenes Glasrohr eingekittet, was in die Tubulatur eines Ballons eingeführt wird. In letzteren geht noch ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr, dessen freien Schenkel man in ein mit Eis gekühltes Proberöhrchen steckt. Nach gehörigem Lu-

tiren bringt man das Wasser in dem Kupferkessel zum Kochen und lässt es so lange fortsieden, bis sich in dem Rohre keine Flüssigkeit mehr in Form öliger Tropfen verdichtet. Durch Anwendung des Wasserbades gewinnt man den Vortheil, dass das Chloroform ohne gleichzeitig entwickelte Wasserdämpfe überdestillirt. Man verliert daher auch nichts durch die Auflöslichkeit des Chloroforms im Wasser. Wenn man die Operation gut geleitet hat, so sammelt man in dem als Recipient dienenden Ballon und dem Proberöhrchen ungefähr 250 Grm. Chloroform, was man nun noch zuerst mit einer geringen Menge Wasser, dann mit einer Lösung von kohlensaurem Natron zu waschen hat. Zuletzt destillirt man es über Chlorcalcium. (*Journ. de Pharm. et de Chim.* 3. *Sér. T. XIII. p.* 97—102.)

Einige Versuche über die Hydrate der Salpetersäure, von A. Smith.

Man mischte 14 Unzen rother rauchender Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht mit 7 Unzen Vitriolöl, und destillirte das Gemisch aus einem Sandbade. Die zuerst überdestillirenden 2 Unzen, die eine Spur von Chlor enthielten, wurden verworfen und die später übergehende dunkelrothe und völlig reine Säure aufgesammelt. Sie hatte ein spec. Gew. von 1,522. Bei Zusatz von Wasser entwickelte sie stürmisch Salpetergas, und es konnte aus diesem Grunde ihr Sättigungsvermögen nicht bestimmt werden. Man stellte nun aus solcher Säure farblose Salpetersäure dar. Zu dem Ende brachte man 6—7 Unzen der rothen Säure in eine grosse tubulirte Retorte, deren Hals in eine weite Tubulatur einer Vorlage einmündete. Durch diese Tubulatur ging noch ein Glasrohr, was mit einem Aspirator in Verbindung stand. Durch die Tubulatur der Retorte brachte man ein Glasrohr bis fast auf den Retortenboden, dessen anderes Ende mit einem sehr langen, aus Chlorcalciumröhren und anderen Röhren, die mit Schwefelsäure befeuchteten Bimstein enthielten, bestehendem Trockenapparate in Verbindung stand. Der Aspirator zog 2—3 Stunden lang die durch den Trockenapparet vollkommen von Feuchtigkeit befreite Luft durch die Salpetersäure und den Hals der Retorte, während letztere in einem Sandbade so weit erhitzt wurde, dass die Temperatur der Flüssigkeit constant 77° blieb. Eine geringe Menge mit dem Luftstrome übergehender Säure sammelte sich in der Vorlage. Die Säure, die vor der Entfärbung 1,522 spec. Gewicht hatte, zeigte nach derselben nur noch 1,503. Von solcher Säure erforderten 50 Grm. 40,23 Grm. reinen kohlensauren Natrons zur Sättigung. Diese Menge Soda sättigt aber 40,78 Grm. wasserfreier Salpetersäure, woraus sich ergiebt, dass die Säure aus 81,56 p. c. wasserfreier Säure und 18,44 Wasser bestand. Berechnet man die procentische Zusammensetzung einer Säure, die $1\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser enthält, so erhält man 80 p. c. Säure und 20 p. c. Wasser. Diese Säure siedete bei 88°, der Siedepunct stieg aber gegen Ende

der Destillation auf 121°. Von der Säure, die in der Retorte bei 121° siedete, sättigten 50 Grm. 31,20—31,07 Grm. kohlensaures Natron. Das Mittel aus den beiden Zahlen entspricht einer Salpetersäure, die 63,11 p. c. wasserfreie Säure enthält. Von dem flüchtigeren Theile, der bei 88—94° überging, erforderten 50 Grm. Säure 41,92—41,91 kohlens. Natron, was einem Gehalte von 84,96 p. c. Salpetersäure entspricht. Diese Säure hatte aber eine dunkelrothe Farbe. Sie wurde mit Hülfe des vorhin beschriebenen Apparates von Neuem entfärbt und zeigte nun das spec. Gew. von 1,516 bei 15,5°. 50 Grm. von dieser Säure erforderten 41,70 p. c. kohlens. Natron, was einer Säure von 84,54 p. c. Gehalt an wasserfreier Säure entspricht. Diese Säure siedete in der Retorte bei 84,4°, der grössere Theil aber ging zwischen 85 u. 87° über, später stieg die Temperatur des Siedepunctes auf 93,3°. Was nun zuerst überging wurde für sich gesammelt und wiederum in den Entfärbungsapparat gebracht. Nachdem dieselbe durch trocken hindurchgeleitete Luft entfärbt war, hatte sie das spec. Gew. 1,517 bei 15,5°. Es sättigten jetzt 50 Grm. derselben 42,37 Grm. kohlens. Natron. Es berechnet sich hieraus eine Säure, die aus 84,74 p. c. wasserfreier Säure und 15,26 p. c. Wasser besteht. Berechnet man die procentische Zusammensetzung einer Säure, die 1 Aeq. Wasser enthält, so erhält man 85,71 Säure u. 14,29 Wasser. Diese Säure hatte bei Siedehitze nicht die geringste Wirkung auf Eisen und Zinn und änderte in einem aus Salz und Eis bereiteten Kältegemische ihren Zustand nicht. Sie war also das wirkliche Salpetersäuremonohydrat NO_5, HO.

Durch Vermischen mit der berechneten Menge Wasser wurde nun das Bihydrat dargestellt, von dem 50 Grm. zur Probe genommen 37,49 Grm. kohlens. Natron sättigten, was einer Säure von 74,98 p. c. Gehalt entspricht. Diese Säure siedete bei ungefähr 94°. Das Thermometer stieg aber rasch auf etwas über 100°, und gegen Ende der Destillation auf 121°. Es scheint demnach, dass das Bihydrat nicht existirt, dass eine in diesem Verhältnisse mit Wasser versetzte Säure ein blosses Gemisch ist, da es sich bei der Destillation in das zuerst überdestillirende Monohydrat und ein in der Retorte zurückbleibendes Hydrat zersetzt, was seinem Siedepuncte zufolge das Tetrahydrat ist.

Das Tetrahydrat wurde nun durch Bestimmung des Wassergehaltes einer nach der bisher befolgten Methode farblos dargestellten Säure und Hinzufügung der erforderlichen Wassermenge dargestellt. Die Säure wurde nachher auf die Richtigkeit ihres Säuregehaltes geprüft. Sie hatte bei genau richtigem Säuregehalte ein spec. Gewicht von 1,424 bei 15°. Sie siedete bei 121° und ging farblos und völlig unverändert über, nur der letzte Rest erlitt eine geringe Zersetzung, und von da an stieg die Temperatur auf 126°.

Endlich nahm man noch eine Quantität von 5—6 Unzen sehr verdünnter Säure, die ein spec. Gewicht von 1,180 hatte, brachte sie in eine Retorte und kochte sie so lange, bis das Thermometer 121° zeigte. Das spec. Gewicht der erkalteten Säure fand sich nun

— 1,412. Das des richtig beschaffenen Tetrahydrates ist 1,424. Dieser Rückstand und sein Destillat ist daher als wirkliches Tetrahydrat NO_5, 4 HO zu betrachten, sowie es gewöhnlich geschieht. Uebrigens stimmen die Resultate der Versuche mit den älteren darin überein, dass sowohl stärkere als verdünntere Säuren durch Destillation auf den dieser Verbindung entsprechenden Concentrationsgrad gelangen, indem concentrirtere Flüssigkeiten Säure, verdünntere Wasser abgeben. (*Philos. Mag. Journ. of Sc.* 3. *Ser. Vol.* 31. *p.* 454—459.)

Ueber die Trennung des Nickels vom Kobalt, v. J. Liebig.

Kürzlich hat H. Rose (Centralbl. 1847. S. 535) eine genaue und bequeme Methode zur Trennung des Nickels vom Kobalt beschrieben. Die folgende kann für manche Fälle mit gleichem Nutzen befolgt werden: Das Gemenge der Oxydule beider Metalle wird mit Blausäure, dann mit Kali versetzt und erwärmt, bis alles gelöst ist. Statt dessen kann reines, von cyansaurem Kali freies Cyankalium benutzt werden. Erhitzt man die rothgelbe Auflösung bis zum Sieden, um die freie Blausäure auszutreiben, so geht die Kobaltcyanürverbindung in Kobaltidcyankalium über. Das Nickel ist in der Auflösung als Nickelcyankalium enthalten. Setzt man zu der warmen Lösung reines aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd hinzu, so wird alles Nickel theils als Oxydul, theils als Cyanür gefällt, indem das Quecksilber an dessen Stelle tritt. Die Lösung, die vor dem Zusatze des Quecksilberoxyds neutral war, wird nach dem Kochen mit diesem Oxyde alkalisch.

Der Nickelniederschlag enthält neben überschüssig hinzugesetztem Quecksilberoxyd alles Nickel, nach dem Glühen hinterbleibt reines kobaltfreies Nickeloxyd. Das Kobalt, was in der Lösung als Kobaltidcyankalium bleibt, wird, nachdem die Flüssigkeit mit Essigsäure übersättigt ist, bei Siedehitze mittels Kupfervitriol gefällt. Erhält man den hierdurch entstehenden Niederschlag nicht eine Zeit lang im Sieden, so bleibt er kalihaltig und schleimig, wodurch das Auswaschen erschwert wird. Dieser Niederschlag ist Kobaltidcyankupfer, er enthält auf 3 Aeq. Kupfer 2 Aeq. Kobalt. Bei Behandlung desselben mit Kali erhält man Kupferoxyd und Kobaltidcyankalium, und man kann aus der Menge des Kupferoxyds die Menge des Kobalts indirect bestimmen. Soll das Kobalt direct bestimmt werden, so glüht man den Kupferniederschlag, löst den Glührückstand in Salzsäure, fällt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff und nachher das Kobaltoxydul mit Kali. Nach der Reduction dieses Oxyduls im Wasserstoffstrome kann man das erkaltete Metall nicht an die Luft bringen, ohne dass es sich entzündet. Eine Spur von Nickel entnimmt dem Kobalt diese Eigenschaft. Diese Methode wird für die gewöhnliche praktische Anwendung viel bequemer, wenn man das Gemisch der beiden reducirten Metalle zuvor gewogen hat und nun der Nickelgehalt bestimmt wird, indem die weitläufige Behand-

lung, die das Kobalt erfordert, dann wegfällt. Zur Prüfung dieser Methode wurden die folgenden Analysen angestellt; es sind den gefundenen procentischen Zahlen die nach der Formel berechneten beigefügt.

		Gef.	Ber.	
I.	Cy Ni, Cy K + HO	22,62	22,54	Nickel
II.	Cy Ni, Cy K	24,65	24,49	„
III.	Co_2 Cy_6, 3 K	17,07	17,90	Kobalt
IV.	„ „	17,20	17,90	„

Bei weiterer Prüfung eines Gemisches von Kobaltidcyankalium mit Nickelcyan, was 35,67 Th. Kobalt und 64,33 Th. Nickel enthielt, wurden 34,95 Kobalt und 63,78 Nickel wiedergefunden. Eine zweite Probe, die 49,45 Kobalt und 50,55 Nickel enthielt, gab 48,47 Kobalt und 50,24 Nickel. Bei einer indirecten Bestimmung des Kobaltes aus der Menge des Kupfers im Kupferniederschlage erhält man gleichfalls genaue Resultate. 1,040 Grm. des Kupferniederschlags Co_2 Cu_3 Cy_6 + 7 HO gaben nach dem Trocknen bei 100° 0,337 Kupferoxyd oder 0,269 Kupfer, woraus sich ein Kobaltgehalt von 16,02 und ein Kupfergehalt von 25,87 ergiebt. Die Rechnung für oben gegebene Verbindung erfordert 15,80 Kobalt und 25,51 Kupfer. Die Differenzen sind für die Kobaltbestimmungen grösser als für die Nickelbestimmungen, was vielleicht daher rührt, dass das Atomgewicht des Kobaltes etwas niedriger ist, als man es jetzt annimmt. Das mit Quecksilberoxyd behandelte Kobaltidcyankalium ist, im Kleinen krystallisirt, beinahe weiss, im Grossen schwach gelblich, lichter wie strohgelb. Das Kobaltidcyanammonium ist auch in grossen Krystallen ganz farblos, in dem mit Quecksilberoxyd gefällten Nickeloxyd lässt sich selbst durchs Löthohr keine Spur Kobalt nachweisen. Wenn das Gemenge von Nickel- und Kobaltoxyd, erst mit Blausäure, dann mit Ammoniak versetzt, zum Sieden erhitzt wird, so erhält man Kobaltidcyanammonium und Nickelcyanammonium. Versetzt man diese Auflösung mit Schwefelammonium und Schwefel, so entsteht eine dunkelschwarze Flüssigkeit, die bei längerem Kochen vollkommen farblos und klar wird, während sich Schwefelnickel abscheidet. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit ist nickelfrei, aber neben dem Kobaltidcyanammonium ist jetzt Schwefelcyanammonium darin enthalten. Auch diese Methode ist vielleicht für manche Fälle anwendbar. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV. S.* 244—249.)

Ueber die Alkoholate, von P. Einbrodt.

Salze, welche statt des Krystallwassers Alkohol enthalten, entstehen nach Graham, wenn man eine gewisse Classe von Verbindungen mit vollkommen wasserfreiem Weingeiste behandelt. Der Verf. bezweifelt, dass solche weingeisthaltige Salze dann existiren, wenn die Salze an und für sich nicht wasserfrei darzustellen und in Weingeist unlöslich sind, wie z. B. die salpetersaure Talkerde, die eine Verbindung von 73,3 absolutem Weingeist mit 26,8 des trocken angenom-

menen Salzes geben und beim Auflösen des wasserhaltigen Salzes in nicht ganz wasserfreiem Weingeiste entstehen soll. Bei einigen Versuchen, das weingeisthaltige Salz der salpetersauren Talkerde darzustellen, wurden, indem man die Verbindung MgO, NO_5, 6 HO in fast wasserfreiem Alkohol löste, einmal Krystalle erhalten, die beim Erwärmen nicht Alkohol, sondern Zersetzungsproducte der Salpetersäure entweichen liessen. Ein andermal waren die Krystalle, nachdem sie einige Zeit aufbewahrt waren, zusammengesunken, jeder bestand aus büschelweise vereinigten spiessigen Krystallen, von denen sich eine gelbliche wässrige Lösung getrennt hatte. Die noch feste, zwischen Fliesspapier getrocknete Masse schmolz nun beim Erhitzen ruhig und entwickelte erst bei stärkerem Erhitzen Dämpfe, die nicht nach Weingeist rochen. Eine Analyse des Salzes ergab Zahlen, welche mit der Zusammensetzung des gewöhnlichen, 6 At. Wasser haltenden Salzes übereinstimmen. In seinen Eigenschaften wich das Salz aber darin von dem ebengenannten, was nach Berzelius schneller als irgend ein Salz an der Luft zerfliessen soll, ab, dass es mehrere Tage lang auf Fliesspapier getrocknet und in einem Gefässe 2 Jahre lang aufbewahrt werden konnte, ohne zu zerfliessen. Diese aus dem sogenannten Alkoholate dargestellten Krystalle erwiesen sich unter dem Mikroskope als vierseitige Prismen mit quadratischer Basis. Beim Abdampfen des geschmolzenen Salzes entweicht ein Theil der Säure. Die Hitze, wobei dieses geschieht, liegt noch unter der Temperatur, bei welcher das Blei schmilzt.

Die Krystalle der salpetersauren Talkerde, welche aus der Weingeistlösung anschiessen und, wie bereits angegeben, quadratische Säulen von mikroskopischem Durchmesser sind, legen sich nachher an einander und bilden Anhäufungen, die dem blossen Auge als rhombische Säulen erscheinen können. Dergleichen Krystallbündel schliessen eine grosse Menge der Mutterlauge ein und das sogenannte Alkoholat der salpetersauren Talkerde, ist nach des Verf. Meinung weiter nichts als eine mit alkoholischer Mutterlauge durchdrungene Masse der Krystalle vom sechsfach gewässerten Talkerdesalze. Graham stellte 5 Salze dar, die statt des Wassers Alkohol enthielten, nämlich Chlorcalcium, Chlormangan, Chlorzink, salpetersaure Kalk- und Talkerde. Alle diese Salze sind hygroskopisch. Der Alkohol, der dazu diente, war nicht völlig wasserfrei. Der Verf. stellt die Möglichkeit auf, dass bei allen diesen Salzen zuerst zarte Krystalle der wasserhaltigen Salze entstehen, die in ihren Anhäufungen Alkohol einschliessen, und somit nicht eigentlich Verbindungen von Weingeist mit Salzen sind. Die von Graham gefundene Zusammensetzung von den angeführten Verbindungen führt zu Formeln, die sehr unwahrscheinlich sind. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV. S.* 115—121.)

Kleinere Mittheilungen.

Ueber ein neues Mittel gegen Wassersucht, von Lüer, Apotheker in Freiburg in Schlesien. Nach der folgenden vom Verf. gegebenen Vor-

schrift erhält man ein sehr wirksames Mittel gegen die Bauchwassersucht, dessen sich die Aerzte zu Freiburg mit gutem Erfolge bedienen. *Pulv. Sinap. gross. Unc. VIII. Rad. Armorac. rec. trit., Rad. Petroselin. rec. an. Unc. IV. Hb. c. ramul., Taxi bacc., Thujae acc., Hb. Potentillae alb., Ligni Guajaci, Rad. c., Hb. Pimpin. an. Unc. II., Hb. Digital. Drachm. I. Diger. per* 24 *hor. c. vino Xeres, vel Hungaric. alb. dulc. Unc.* 48. *In colat. solve Elaeosacchar. ol. bacc. Juniper. et Petroselin. an. Drachm. II.* Von diesem Mittel wird dem Patienten den ersten Tag alle 2 Stunden 1 Esslöffel voll gegeben; mit dem dritten Tage erhält er 4 mal des Tages eine Obertasse voll und muss diät gehalten werden. Wenn es nöthig ist, erhält er *Elect. e Senna.* Bei mangelnder Hautthätigkeit sind 4 Portionen des folgenden Thee's genügend: *Hb. Menth. pip., Pimpinellae, flor. Sambuc. an. Drachm.* 1½, auf 2 Tassen Thee, die Abends warm mit 10 Gran *Ammon. carbon.* genommen werden. (*Arch. d. Pharm.* 2. *R. Bd. LIII. S.* 60.)

Ueber die Krystallform des metallischen Zinks, von Nicklès. Mit Ausnahme des Antimons und Arsens kennt man von allen Metallen vorherrschend Krystalle des regulären Systems, von einigen weiss man, dass sie dimorph sind. Auch vom Zink musste man von vorn herein schliessen, dass seine Krystalle denen der zur Magnesiareihe gehörigen Metalle gleichartig seien. Noeggerath hat indessen bei reinem Zink regelmässig sechsseitige Säulen entdeckt, so dass das Zink ebenfalls eine Ausnahme zu machen scheint. Der Verf. hatte Gelegenheit, bei einem nach Jaquelains Methode dargestellten Zink Krystalle des regulären Systems zu beobachten, und stellt dieses Metall daher unter diejenigen, deren Dimorphismus man bereits kennt. (*Journ. de Pharm. et de Chim.* 3. *Sér. T. XIII. p.* 18.)

Zusammensetzung der Brunnensoole, der Soolmutterlauge u. des Pfannensteins von der Saline Werl in Westphalen, von Ferd. Denecke. Es enthält die:

	Brunnensoole. In 100 Th.,	in 1 Pfd. = 7680 Gr.	Soolmutterlauge. In 100 Th.,	in 1 Pfd.	Der Pfannenstein. In 100 Th.
Kohlens. Kalk	0,1010	7,75 Gr.	—	—	7,1591
Kohlens. Talkerde	0,0155	1,18 „	—	—	0,3486
Kohlens. Eisenoxydul	0,0186	1,42 „	—	—	—
Chlorcalcium	0,2527	19,40 „	12,3026	944,84 Gr.	—
Chlormagnesium	0,1345	10,32 „	5,9506	457,00 „	—
Chlorkalium	0,0022	0,17 „	1,2032	92,45 „	—
Chlornatrium	6,5183	500,06 „	9,8200	754,17 „	12,6701
Schwefels. Kalk	0,2030	15,59 „	0,0448	3,44 „	74,1471
Kieselerde	0,0355	2,72 „	—	— „	0,2271
Iodmagnesium	Spuren	Spuren	0,0112	0,86 „	—
Brommagnesium			0,0980	7,52 „	—
Thonerde			—	— „	HO—4,8264
Feste Bestandtheile	7,2813	558,61 „	29,4306	2260,28 „	99,4108.

Die Temperatur der Brunnensoole ist ziemlich constant 10,05°. Ihr spec. Gewicht ist = 1,0567. Sie enthält in 100 Vol. 37,03 Vol. oder in einem Pfd. = 7680 Gran 5,16 Gr. Kohlensäure. Das spec. Gew. der Soolmutterlauge war 1,2613. (*Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. LXV. S.* 100—111.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches

Central  Blatt.

29. März 1848. № 14.

Redaction: Dr. W. Knop.

Untersuchung über die pyrophosphorsauren Salze, von Dr. Ad. Schwarzenberg.

Die Darstellung grösserer Quantitäten von Pyrophosphorsäure durch Zerlegen des pyrophosphorsauren Bleioxyds mit Schwefelwasserstoff ist sehr beschwerlich. Man versuchte daher die Pyrophosphorsäure aus dem Bleisalze mit Schwefelsäure abzuscheiden. Die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure schaffte man mit Hülfe von Barytwasser hinweg. Setzte man von letzterem etwas mehr hinzu, als zur Abscheidung der Schwefelsäure gerade erforderlich war, so blieb der gebildete pyrophosphorsaure Baryt in der übrigen Pyrophosphorsäure gelöst. Blieb dagegen eine Spur von Schwefelsäure unabgeschieden, so ging die Pyrophosphorsäure bald in gewöhnliche Phosphorsäure über, und man musste daher bei dem gewöhnlichen Verfahren der Darstellung stehen bleiben.

Pyrophosphorsaures Kali, $2\,KO + PO_5$ (geschmolzen), erhält man durch Vermischen einer weingeistigen Lösung von Kali mit Phosphorsäure, Zusatz von so viel Weingeist, dass sich die Flüssigkeit milchig trübt, Glühen des nach 24 Stunden abgesetzten sauren Syrups, nachdem man ihn zuvor zur Trockne verdampft hat, und Ausziehen des geglühten Rückstandes mit Wasser. Dieser syrupförmige Absatz der weingeistigen Flüssigkeit ist nämlich ein Gemenge von $2\,KO,\ HO + PO_5$ mit $KO,\ 2\,HO + PO_5$. Beim Glühen gehen diese beiden Salze in ein Gemenge von pyrophosphorsaurem und metaphosphors. Kali über, von denen letzteres in Wasser

unlöslich ist. Das pyrophosphors. Kali lässt sich daher durch Auflösen in Wasser leicht von dem metaphosphorsauren trennen. Im geglühten Zustande ist das pyrophosphorsaure Kali eine weisse geschmolzene Masse, die mit der grössten Schnelligkeit an der Luft zerfliesst. Seine Lösung in Wasser reagirt alkalisch und kann, ohne dass es in gewöhnliches phosphorsaures zurückgeht, gekocht werden. Bei der Analyse des geschmolzenen Salzes wurden gefunden:

KO	56,71	2	—	94,4	56,93
PO_5	42,71	1	—	71,4	43,07
	99,42			165,8	100,00.

Die syrupdicke Lösung des pyrophosphorsauren Kali's erstarrt beim Abdampfen über Schwefelsänre zu einer weissen, strahligen Masse, die beim Trocknen unter 100° 1 At., beim Glühen 3 At. Wasser verliert, so dass die Zusammensetzung dieses Salzes 2 KO + PO_5 + 3 HO ist. Bei 180° verlor diese Verbindung 9,8 p. c. Wasser. Berechnet man einen 2 At. Wasser entsprechenden Verlust auf Procente, so erhält man 9,79 p. c. Dieses bei 180° entstehende Salz 2 KO + PO_5 + HO ist nicht in phosphorsaures umgewandelt, es fällt das salpetersaure Silber weiss. Das dritte Atom Wasser entweicht erst bei 300°; bei dieser Temperatur betrug der Wasserverlust des Salzes 2 KO + PO_5 + 3 HO 14,05 p. c.

Saures pyrophosphorsaures Kali, KO, HO + PO_5. Aus einer Lösung des neutralen Kalisalzes in Essigsäure fällt Weingeist das saure Kalisalz der Pyrophosphorsäure in Form eines Syrups, während sich essigsaures Kali in dem Weingeiste auflöst. Man bringt den Syrup über Schwefelsäure, wobei er nach Verlauf von einigen Tagen fest wird. Das Salz ist weiss, zerfliesslich, seine Auflösung reagirt sauer und kann ohne Veränderung gekocht werden. Der Analyse zufolge hat es folgende Zusammensetzung:

KO	37,14	1	=	47,2	36,99
HO	7,13	1	=	9,0	7,05
PO_5	55,73	1	—	71,4	55,96
	100,00			127,6	100,00.

Pyrophosphors. Kaliumammoniumoxyd, 2 KO + PO_5 + NH_4 O, HO + PO_5 + HO, erhalten durch Uebersättigen von saurem phosphorsaurem Kali mit Ammoniak und Abdampfen über einem Gemenge von Salmiak und Aetzkalk, bildet ein weisses, zerfliessliches, alkalisch reagirendes Salz, das beim Kochen Ammoniak verliert und in saures phosphorsaures Kali zurückgeht. Nach dem Fällen mit salpetersaurem Silber reagirt die über dem weissen Niederschlage stehende Flüssigkeit sauer. Die Analyse ergab:

KO	33,65	2	—	94,4	33,56
NH_3	6,61	1	—	17,0	6,04
HO	9,33	3	—	27,0	9,60
PO_5	50,41	2	—	142,8	50,80
	100,00			281,2	100,00.

Pyrophosphors. Natron, 2 NaO + PO_5 + 10 HO, er-

halten durch Glühen des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons, bildet ein heiss farbloses, kalt opak und uneben werdendes Glas, das in Wasser schwerer löslich ist, als gewöhnlich phosphorsaures Natron. Es krystallisirt (nach Haidinger) klinorhombisch. Es verlor bei 120° getrocknet durch Glühen noch 0,3 p. c. Nach Blücher verliert es sein Wasser schon über Schwefelsäure und nimmt dieses an feuchter Luft wieder auf. Es geht nach Stromeyer durch Kochen mit Mineralsäuren in das gewöhnliche Salz zurück.

Saures pyrophosphorsaures Natron, NaO, HO + PO_5, wurde beim Auflösen vom neutralen pyrophosphorsauren, krystallis. oder geschmolzenen Natron in Essigsäure und Zusatz von Weingeist als weisses Krystallpulver erhalten, während der Weingeist essigsaures Natron aufnahm. Die Auflösung des Salzes reagirt sauer, kann, ohne Veränderung zu erleiden, gekocht werden, und fällt salpetersaures Silber weiss. Folgende Resultate wurden bei der Analyse erhalten:

NaO	27,50	1	=	31,2	27,95
HO	8,43	1	=	9,0	8,07
PO_5	63,15	1	=	71,4	63,98
	99,08			111,6	100,00.

Löst man das gewöhnliche phosphorsaure Natron in Salpetersäure und setzt Alkohol hinzu, so entsteht nicht pyrophosphorsaures Salz, sondern das saure phosphorsaure Natron NaO, 2 HO + PO_5, was sich krystallinisch ausscheidet.

Pyrophosphorsaures Natronkali, KO, NaO + PO_5 + 12 HO, durch Sättigen des vorigen sauren Natronsalzes mit kohlensaurem Kali, Abdampfen bis zum Syrup in klinorhombischen Prismen erhalten, bildet ein weisses durchsichtiges Salz, dessen Lösung alkalisch reagirt. Lufttrocken analysirt ergab es:

KO	18,18	1	=	47,2	18,30
NaO	12,08	1	=	31,2	12,10
PO_5	27,64	1	=	71,4	27,71
HO	42,10	12	=	108,0	41,89
	100,00			257,8	100,00.

Pyrophosphorsaures Ammoniumoxyd, 2 NH_4 O + PO_5, wurde durch Uebersättigen von Pyrophosphorsäure mit Ammoniak und Zusatz von Alkohol in krystallinischen Blättchen erhalten. Beim Kochen mit Wasser bildet es nicht phosphorsaures Salz, sondern saures pyrophosphorsaures Ammoniumoxyd, indem es Ammoniak verliert. Salpetersaures Silber wird von der Lösung des Salzes weiss gefällt, und die Flüssigkeit über dem Niederschlage ist neutral. Erwärmt man es aber mit Ammoniak, so entsteht phosphorsaures Salz. Die Analyse des Salzes ergab:

NH_3	27,27	2	=	34,0	27,55
HO	14,97	2	=	18,0	14,58
PO_5	57,76	1	=	71,4	57,87
	100,00			123,4	100,00.

Saures pyrophosphorsaures Ammoniumoxyd, NH_4O, $HO + PO_5$. Aus der Lösung des vorigen neutralen Salzes in Essigsäure scheidet sich bei Zusatz von Alkali ein Syrup ab, der sich nach einiger Zeit in kleine perlmutterglänzende Krystalle verwandelt. Das mit Alkohol von essigsaurem Ammoniak befreite Salz ist in Wasser leicht löslich und fällt die Lösung des salpetersauren Silbers unter Freimachung der Hälfte der Salpetersäure. Seine Lösung kann gekocht werden, ohne dass das Salz in phosphorsaures zurückgeht. Bei der Analyse wurden erhalten:

NH_3	17,24	1	—	17,0	15,98
HO	16,12	2	—	18,0	16,92
PO_5	66,64	1	—	71,4	67,10
	100,00			106,4	100,00.

Pyrophosphorsaures Natronammoniumoxyd, NaO, $NH_4O + PO_5 + 5$ HO. Sättigt man das in Wasser gelöste saure Natronsalz mit Ammoniak, so erhält man beim Abdampfen der Lösung über einem Gemenge von Ammoniak und gebranntem Kalk klinorhombische Prismen dieses weissen, in Wasser leicht löslichen Salzes, das beim Kochen Ammoniak verliert, und wieder saures pyrophosphorsaures Natron bildet. Die Analyse ist:

NaO	17,70	1	—	31,2	17,97
NH_3	10,18	1	—	17,0	9,79
PO_5	40,55	1	—	71,4	41,12
HO	31,57	6	—	54,0	31,12
	100,00			173,6	100,00.

Pyrophosphorsauren Baryt, 2 BaO + PO_5 + HO (bei 100° getrocknet), erhält man beim Fällen von pyrophosphorsaurem Natron mit Chlorbarium. Pyrophosphorsäure wird durch Barytwasser gefällt. Das Salz ist ein amorphes weisses Pulver, das in Wasser etwas löslich ist. Es löst sich in Mineralsäuren; in Essigsäure und pyrophosphorsaurem Natron ist es unlöslich, es löst sich aber in einer grossen Menge Pyrophosphorsäure auf. Das bei 100° getrocknete Salz verlor durch Glühen 4,02 p. c. Wasser. Man fand bei der Analyse des geglühten Salzes:

BaO	68,08	2	—	153,2	68,21
PO_5	31,92	1	—	71,4	31,79
	100,00			224,6	100,00.

Pyrophosphorsauren Strontian, 2 SrO + PO_5 + HO (bei 100° getrocknet), erhält man beim Fällen von salpetersaurem Strontian mit pyrophosphorsaurem Natron als weisses Pulver. Erwärmt man die Flüssigkeit, so wird der Niederschlag krystallinisch. Die Krystalle sind weiss, in Wasser etwas und leicht in Mineralsäuren löslich, unlöslich in Essigsäure und pyrophosphorsaurem Natron. Das im Wasserbade getrocknete Salz verlor beim Glühen 4,76 p. c. Wasser. Bei der Analyse des (geglühten) Salzes wurden gefunden:

SrO	59,22	2	—	104,0	59,29
PO_5	40,78	1	—	71,4	40,71
	100,00			175,4	100,00.

Pyrophosphorsaurer Kalk, 2 CaO + PO_5 (geglüht), fällt beim Zusatze von Chlorcalcium zu einer Lösung von pyrophosphorsaurem Natron als amorphes weisses Pulver. Löst man dieses in mit schwefliger Säure gesättigtem Wasser und erwärmt, so scheidet sich das Salz in dem Maasse, wie die schweflige Säure entweicht, krystallinisch aus. Die Krystallkrusten fällen die Silberlösung weiss, wenn sie damit übergossen werden. Beide Formen des Salzes sind in Wasser etwas, in Mineralsäuren leicht löslich, in Essigsäure unlöslich. (Kalkwasser wird durch Pyrophosphorsäure gefällt.) Das bei 100° getrocknete Salz verlor heim Glühen 9,44 p. c., das bei 110° getrocknete heim Glühen noch 6,91 p. c. Wasser. Die Formel 2 (CaO , PO_5) + 3 HO erfordert 9,58 p. c. Die Formel 2 CaO + PO_5 + HO 6,61 p. c. Wasser. Das geglühte Salz gab bei der Analyse:

	I.	II.	III.				
CaO	43,77	44,68	43,59	2	—	56,0	43,96
PO_5	56,23	55,32	56,41	1	—	71,4	56,04
	100,00	100,00	100,00			127,4	100,00.

Pyrophosphorsaure Talkerde, 2 MgO + PO_5 + 3 HO (bei 100° getrocknet). Schwefelsaure Talkerde giebt beim Vermischen mit phosphors. Natron einen amorphen, dem Thonerdehydrat ähnlichen Niederschlag, der beim Trocknen wie jenes zusammenbäckt. Löst man das Salz in schwefliger Säure auf und kocht, so erhält man es als krystallinisches Pulver, das die Säure als Pyrophosphorsäure enthält. Das Salz löst sich etwas in Wasser, vollkommen in Mineralsäuren und in pyrophosphorsaurem Natron. Bei 100° getrocknet treibt man bei Glühhitze noch 20,64 p. c. Wasser daraus aus. Die oben gegebene Formel erfordert 19,52 p. c. Das geglühte Salz gab bei der Analyse:

	amorph.	krystall.				
MgO	35,61	35,8	2	—	40,0	35,9
PO_5	63,57	63,9	1	—	71,4	64,1
	99,18	99,7			111,4	100,0.

Pyrophosphorsaure Thonerde, 2 Al_2O_3 + 3 PO_5 + 10 HO (bei 110° getrocknet), fällt beim Vermischen der Lösung von sublimirtem Chloraluminium mit der von pyrophosphorsaurem Natron. Die Flüssigkeit über dem Niederschlage ist neutral. Der Niederschlag ist amorph, weiss, löst sich in pyrophosphorsaurem Natron und in wässriger schwefliger Säure, und wird beim Kochen der letzteren Lösung unkrystallinisch gefällt. Die neutrale pyrophosphorsaure Thonerde löst sich in Ammoniak und in Kali. Löst man das Salz aber erst in Salzsäure und fällt nun mit Ammoniak, so fällt die Thonerde vollständig, lässt aber einen Theil ihrer Säure an Ammoniak gebunden in der Lösung. Auch neutrale phosphor-

saure Thonerde löst sich in Ammoniak auf, während dieselbe, wenn sie erst in Salzsäure gelöst wurde, ebenfalls vollständig durch Ammoniak gefällt wird. Bei 110° getrocknetes Salz verlor beim Glühen 22,78 p. c. Wasser. Die oben gegebene Formel erfordert 22,11 p. c. Das geglühte Salz gab bei der Analyse:

Al_2O_3	32,52	2	=	102,8	31,43
PO_5	67,48	3	=	214,2	67,57
	100,00			317,0	100,00.

Pyrophosphorsaures Chromoxyd, $2\ Cr_2O_3 + 3\ PO_5 + 7\ HO$ (bei 130° getrocknet), erhält man beim Fällen von krystallisirtem Chromalaun mit pyrophosphorsaurem Natron. Bei gewöhnlicher Temperatur fällt der Niederschlag schmutzig roth, aus kochender Lösung fällt er mit hellgrüner Farbe. Dieses Salz löst sich in pyrophosphorsaurem Natron, in wässriger schwefliger Säure, aus welcher Lösung es beim Kochen wieder amorph niederfällt, und in Aetzkali. Das bei 130° getrocknete Salz verlor durch Glühen 13,95 p. c. Wasser. Oben gegebene Formel erfordert 14,4 p. c. Die Analyse des geglühten Salzes ist:

Cr_2O_3	41,46	2	=	160,0	42,76
PO_5	58,54	3	=	214,2	57,24
	100,00			374,2	100,00.

Pyrophosphorsaures Manganoxydul, $2\ MnO + PO_5 + 3\ HO$ (bei 100° getrocknet), erhalten durch Fällen des schwefelsauren Manganoxyduls mit pyrophosphorsaurem Natron, ist ein amorphes, weisses, in pyrophosphorsaurem Natron lösliches Pulver. Durch Aetzkali wird es zersetzt. Löst man es in schweflige Säure enthaltendem Wasser und kocht, so erhält man es in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen. Zur Analyse wurde es in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt und mit Ammoniumsulfhydrat digerirt. Das Schwefelmangan wurde in Salzsäure gelöst und kochend mit kohlensaurem Natron gefällt. Bei 100° getrocknetes Salz verlor durch Glühen 16,54 p. c., bei 120° getrocknetes durch Glühen noch 6,0 p. c. Wasser. Das geglühte Salz gab bei der Analyse:

MnO	50,15	2	=	72,0	50,2
PO_5	49,85	1	=	71,4	49,8
	100,00			143,4	100,0.

Pyrophosphorsaures Zinkoxyd, $2\ ZnO + PO_5$ (geglüht), durch Fällen von schwefelsaurem Zinkoxyd mit phosphorsaurem Natron erhalten, bildet eine amorphe, weisse, voluminöse Masse, die sich beim Trocknen ähnlich wie Thonerdehydrat zusammenzieht. Leitet man in das in Wasser aufgeschlämmte Pulver schweflige Säure und kocht, so löst es sich auf und wird beim Erkalten als schweres krystallinisches Pulver wieder ausgeschieden. Kocht man dieses krystallinische Pulver mit gewöhnlich phosphorsaurem Natron, so erhält man pyrophosphorsaures Natron, was beweist, dass die Säure in den Krystallen als unveränderte Pyrophosphorsäure enthal-

ten ist. Das amorphe Salz sowohl wie das krystallinische ist in Säuren, in Kalilauge und Ammoniak löslich. Aus der Lösung in Ammoniak fällt Alkohol eine syrupförmige Masse. Das Salz ist in der äusseren Löthrohrflamme zu einer weissen Kugel schmelzbar, die in der innneren Flamme, ohne bedeutenden Zinkbeschlag zu geben, farblos wird. Durch Glühen des Salzes in einem Strome von Wasserstoffgas erhält man Sublimate von metallischem Zink und phosphoriger Säure, während Phosphorwasserstoff entweicht, dass man leicht an der grünen Flamme, mit der es verbrennt, erkennen kann. Es bleibt eine weisse Masse zurück, die Phosphorsäure und Zinkoxyd enthält. Bei 100° getrocknetes Salz verliert durch Glühen 8,44 p.c. Wasser. Die Formel $2 (2\ ZnO + PO_5) + 3\ HO$ erfordert 8,17 p.c. Das geglühte Salz gab bei der Analyse:

ZnO	54,17	1	53,46
PO_5	45,83	1	46,54
	100,00		100,00.

P y r o p h o s p h o r s a u r e s K a d m i u m o x y d, $2\ CdO + PO_5 + 2\ HO$ (bei 100° getrocknet), fällt beim Versetzen der Lösung von schwefelsaurem Kadmiumoxyd mit der von pyrophosphors. Natron als weisses schweres Pulver nieder, das in Ammoniak, pyrophosphorsaurem Natron und Säuren löslich, in Aetzkali unlöslich ist. Durch Glühen in einem Wasserstoffstrome entstehen ähnliche Producte, wie beim Zinksalze. In schwefliger Säure löst es sich und wird beim Kochen in perlmutterglänzenden Blättchen gefällt. Bei 100° getrocknetes Salz verlor durch Glühen noch 8,99, was der oben gegebenen Formel entspricht, welche 8,28 p.c. erfordert. Die Analyse des geglühten Salzes ist:

CdO	63,65	1	=	128,0	64,19
PO_5	36,35	1	=	71,4	35,81
	100,00			199,4	100,00.

P y r o p h o s p h o r s a u r e s E i s e n o x y d u l fällt beim Vermischen der Lösung eines Eisenoxydulsalzes mit der von phosphorsaurem Natron als amorpher, weisser Niederschlag.

P y r o p h o s p h o r s a u r e s E i s e n o x y d, $2\ Fe_2\ O_3 + 3\ PO_5 + 9\ HO$ (bei 110° getrocknet), erhält man durch Auflösen von sublimirtem Eisenchlorid in Wasser und Fällen mit pyrophosphorsaurem Natron. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist neutral. Das Salz ist ein sehr blassgelbliches Pulver, das beim Erhitzen auf 100° gelber, nach dem Glühen aber wieder heller wird. Es löst sich in Säuren, Ammoniak und phosphorsaurem Natron, in Essigsäure, schwefliger Säure und Salmiak ist es unlöslich. Löst man es in Salzsäure, ohne zu kochen, und fällt mit Ammoniak, so löst sich der Niederschlag vollkommen in überschüssigem Ammoniak auf und verhält sich in dieser Beziehung anders wie das Thonerdesalz. Kohlensaures Ammoniak löst es zu einer farblosen Flüssigkeit, während phosphorsaures Eisenoxyd sich darin mit gelber Farbe löst.

Durch Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali wird es unvollständig zersetzt. Das bei 110° getrocknete Salz verlor durch Glühen noch 17,66 p. c. Wasser. Die oben gegebene Formel erfordert 17,95 p. c. Die nalyse des geglühten Salzes ergab:

Fe_2O_3	41,7	2	—	156,0	42,13
PO_5	58,3	3	—	214,2	57,87
	100,0			370,2	100,00.

Fällt man salzsäurehaltiges Eisenchlorid mit pyrophosphorsaurem Natron, so erhält man phosphorsaures Eisenoxyd. Man erhält nämlich beim Kochen desselben mit phosphorsaurem Natron kein pyrophosphorsaures Natron, auch beweist die folgende Analyse, dass es sich so damit verhält. Das geglühte Salz enthielt nämlich 51,66 p. c. Eisenoxyd und 48,34 p. c. Phosphorsäure, was dem Verhältniss von 1 At. beider Körper entspricht.

Pyrophosphorsaures Bleioxyd, $PbO + PO_5 + HO$ (bei 100° getrocknet), erhalten durch Fällen von essigsaurem Bleioxyd mit pyrophosphorsaurem Natron, ist ein amorphes, weisses Pulver, das in Salpetersäure, Aetzkali und pyrophosphorsaurem Natron löslich, in Ammoniak, Essigsäure und schwefliger Säure unlöslich ist. Das bei 100° getrocknete Salz verlor durch Glühen noch 2,92 p. c. Der oben gegebenen Formel entspricht ein Wassergehalt von 2,95 p. c. Die Analyse des wasserfreien Salzes ist:

PbO	76,29	1	—	224,0	75,83
PO_5	23,71	1	—	71,4	24,17
	100,00			295,4	100,00.

Pyrophosphorsaures Nickeloxydul, $2\ NiO + PO_5 + 6\ HO$ (bei 110° getrocknet), erhalten durch Fällen des schwefels. Nickeloxyduls mit pyrophosphorsaurem Natron, ist ein hellgrünes, nach dem Glühen gelbes Pulver. Es ist in Mineralsäuren, pyrophosphorsaurem Ammoniak und Natron löslich. Ist das Nickel kobalthaltig, so fällt Weingeist aus der ammoniakalischen Lösung nur die Kobaltverbindung, während die Nickelverbindung gelöst bleibt. Durch Behandlung mit schwefliger Säure kann das Salz krystallisirt erhalten werden, ist es kobalthaltig, so fällt die krystallisirte Kobaltverbindung zuerst nieder. Bei 110° getrocknet verlor das Salz noch 26,05 p. c. Wasser. Die Analyse ergab:

NiO	51,3	2	—	55,0	51,23
PO_5	48,7	1	—	71,4	48,77
	100,0			126,4	100,00

Pyrophosphorsaures Kupferoxyd, $2\ CuO + PO_5 + 2\ HO$ (bei 100° getrocknet), erhält man beim Fällen eines löslichen Kupfersalzes mit pyrophosphorsaurem Natron. Das Salz ist amorph, grünlich weiss, bei 100° getrocknet blau, geglüht hellblau. Es löst sich in Mineralsäuren, Ammoniak und pyrophosphorsaurem Natron; Aetzkali zerlegt es beim Kochen in Kupferoxyd und phos-

phorsaures Kali. Bei einem Versuche, mit Hülfe von schwefliger Säure das Kupferoxydulsalz hervorzubringen, erhielt man das krystallisirte Oxydsalz. Das amorphe löste sich in schwefliger Säure mit blauer Farbe, ohne weitere Veränderung seiner Zusammensetzung. Auch auf die Lösung des Salzes in Ammoniak wirkt die schweflige Säure weiter nicht reducirend, sie lässt im Allgemeinen die amorphen Salze, die sich darin lösen, beim Kochen krystallinisch fallen. Setzt man zur ammoniakalischen Lösung dieses Salzes Traubenzucker, so erhält man ein Gemenge von metallischem Kupfer und Kupferoxydul. Leitet man über das glühende Salz einen Strom von Schwefelwasserstoff, so entsteht Phosphorkupfer Cu_6 P, ein Sublimat von phosphoriger Säure, Phosphorwasserstoff und Wasser. Das bei 100° getrocknete Salz verlor durch Glühen 11,28 p. c. Wasser. Die obige Formel erfordert 10,62 p. c. Die Analyse des wasserfreien Salzes gab:

	amorph.	krystall.		
CuO	52,1	52,89	2	52,84
PO_5	47,9	47,11	1	47,16
	100,00	100,00		100,00.

Pyrophosphorsaures Kupferoxyd mit Kupferoxydammoniak, 3 (2 CuO + PO_5) + 2 (CuO, 2 NH_3) + 8 HO. Löst man das vorige Salz in Ammoniak und setzt Weingeist in der Weise hinzu, dass er sich nicht damit mischen kann, so scheiden sich nach und nach warzenförmige Krystallgruppen dieses Salzes aus. Die Krystalle lösen sich schwer in Wasser und werden beim Glühen braun. Sie wurden über einem Gemenge von Salmiak mit Aetzkalk getrocknet und gaben bei der Analyse:

CuO	46,76	8	=	320,0	47,46
NH_3	11,39	4	=	68,0	10,08
PO_5	31,14	3	=	214,2	31,77
HO	10,17	8	=	72,0	10,69
	100,00			674,2	100,00.

Pyrophosphorsaures Quecksilberoxydul, 2 Hg_2 O + PO_5 + HO. Aus einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul fällt pyrophosphorsaures Natron ein schweres, weisses Krystallpulver, das in Salpetersäure löslich ist. Beim Rothglühen hinterlässt es metaphosphorsaures Quecksilberoxyd. Frisch gefällt löst es sich in pyrophosphorsaurem Natron; beim Kochen seiner Lösung scheidet sich ein schwarzes Pulver ab. Trocknet man das Quecksilbersalz bei 100°, so ist es in pyrophosphorsaurem Natron unlöslich und schwärzt sich damit. Die Analyse des getrockneten Salzes ist:

Hg_2 O	83,45	2	83,45
PO_5 } HO }	16,55	1 } 1 }	16,55
	100,00		100,00.

Pyrophosphorsaures Quecksilberoxyd, $2\,HgO + PO_5$ (bei 100°). Fällt man die Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit pyrophosphors. Natron, so entsteht ein zuerst weisser, später gelblichrother Niederschlag, der in pyrophosphorsaurem Natron unlöslich, in Säuren löslich ist, und von Aetzkali zersetzt wird. Kocht man ihn mit phosphorsaurem Natron, so entsteht pyrophosphorsaures Natron.

Pyrophosphorsaures Silberoxyd, $2\,AgO + PO_5$ (bei 100° getrocknet), erhält man beim Fällen von salpetersaurem Silberoxyd mit pyrophosphorsaurem Natron, wobei die Flüssigkeit neutral bleibt. Es ist weiss, in Salpetersäure und Ammoniak löslich, in pyrophosphorsauren Salzen unlöslich, schwerlöslich in salpeters. Silber. Das bei 100° getrocknete Salz verlor durch Glühen 0,21 p. c. Wasser. Es bestand der Analyse zufolge aus:

AgO	76,23	2	=	232,0	76,47
PO_5	23,77	1	=	71,4	23,53
	100,00			303,4	100,00.

Löst man dieses Salz in Ammoniak und lässt man es dann an der Luft liegen, so verliert es Ammoniak.

Pyrophosphorsaures Wissmuthoxyd. Mit Essigsäure versetztes salpetersaures Wissmuthoxyd wurde mit dem Natronsalze niedergeschlagen; der Niederschlag ist weiss, amorph und voluminös, verwandelt sich aber binnen 24 Stunden in ein krystallinisches, schweres Pulver. Unter dem Mikroskop sah man deutlich zweierlei Krystalle. Kocht man Wissmuthoxyd mit saurem Natronsalze, so löst sich eine nicht unbedeutende Menge davon auf.

Pyrophosphorsaures Antimonoxyd. Kocht man Antimonoxyd mit saurem Natronsalze, so erhält man eine Flüssigkeit, welche sehr viel Antimonoxyd aufgelöst enthält; über Schwefelsäure eingedampft, bildet sich eine blumenkohlartige Masse, die, mit Wasser digerirt, den grössten Theil des aufgelöst gewesenen Antimonoxyds ungelöst zurücklässt.

Weisses phosphorsaures Silberoxyd, $AgO_2 + PO_5 + HO$ (über Schwefelsäure getrocknet). Das gelbe phosphorsaure Silberoxyd wurde in Phosphorsäure aufgelöst. Die Lösung wurde über Schwefelsäure zum Abdampfen hingestellt, um die von Berzelius beschriebenen weissen Krystalle zu bekommen. Die Lösung wurde syrupdick; es schieden sich aber keine Krystalle aus. Die syrupdicke Lösung wurde daher mit Aether vermischt, wobei eine so beträchtliche Wärmeentwickelung stattfand, dass derselbe anfing zu kochen. Das erhaltene weisse Krystallpulver wurde mit absolutem Alkohol von der Phosphorsäure abgewaschen. Es ist ein weisses krystallinisches Pulver, das sich am Lichte schwärzt, und, wie von Berzelius angegeben, sich sogleich mit Wasser in gelbes, phosphorsaures Silberoxyd und freie Phosphorsäure zersetzt. Die Analyse ergab:

AgO	73,45	2	74,26
HO	3,03	1	2,88
PO_5	23,52	1	22,86
	100,00		100,00.

Bei 170° verlor das Salz 2,87 p. c. Wasser und war nun vollständig in pyrophosphorsaures Silberoxyd verwandelt, denn durch Wasser wurde es nicht zersetzt und gab, mit phosphorsaurem Natron gekocht, pyrophosphorsaures Natron. Hieraus geht hervor, dass das Wasser zur Constitution des phosphorsauren Silberoxyds erforderlich ist, dass es ohne dieses Wasser nicht bestehen kann; man kann die Phosphorsäure daher nicht als eine zweibasische Säure betrachten. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV. S.* 133—163.)

Versuche über die Ernährung von Hühnern mit Gerste, von Sacc.

Der Verf. hat in einem Zeitraume von zwei Monaten Hühner mit Gerste ernährt und dieselben nach kurzen Zwischenräumen gewogen. Von drei besonderen Käfigen wurde einer mit einem Hahn, der zweite mit einem Huhn (beide Thiere waren im Juni 1847 aus dem Ei gekommen), und der dritte mit einer zwei Jahr älteren Henne besetzt. Die Thiere erhielten keinen Sand und keine Kreide, sondern nur ein Kalkmergelgestein (Neocomien), was gröblich zerstossen wurde und den Eierschalen der alten Henne sehr bald eine gelbe, von Eisenoxyd herrührende Farbe ertheilte. Bei Vergleichung der folgenden Zahlen findet man, dass der Hahn am schnellsten an Gewicht zunahm, wiewohl die Gewichtszunahme in keinem Verhältnisse zu der grossen Menge des Futters steht. Dann folgt in dieser Beziehung das alte Huhn; am langsamsten nahm das Gewicht des jungen zu. Von dem Kalkgestein haben die beiden jungen Thiere viel mehr zu sich genommen als das alte Thier, was gewiss in der Knochenbildung bei den ersteren seinen Grund hat.

Das Verhältniss zwischen der Gewichtszunahme und der aufgenommenen Nahrung zeigt, dass, sobald das Thier täglich weniger als 5 Gewichtstheile Gerste auf 100 Th. seines Gewichtes erhält, nicht mehr eine Gewichtszunahme, sondern eine Abnahme stattfindet, die um so rascher vorwärts geht, als die Nahrung in einem geringeren Verhältnisse gegeben wird. Es scheint, dass das Verhältniss von 5 Gewichtstheilen Gerste auf 100 Gewichtstheile des Thieres dasjenige ist, was bei Ernährung mit blosser Gerste gerade den nöthigen Bedarf zur blossen Erhaltung des Huhnes ausdrückt, und dass das Verhältniss von 6—8 Gewichtstheilen Gerste auf 100 Gewichtstheile des Thieres erforderlich ist, wenn das Huhn an Gewicht zunehmen soll. Um die gefundenen Zahlen vergleichbar zu machen, sind dieselben alle in einer am Schlusse gegebenen Tabelle so berechnet, dass das Gewicht des Thieres zu Anfang eines jeden Versuchs = 100 Grm. gesetzt wurde.

I. Versuche mit dem Huhne, das im Mai 1845 aus dem Eie gekommen war, angestellt seit dem 24. Nov. 1847.

Zeitdauer zwischen 2 Wägungen des Thieres.	Gewicht zu Anfang des Versuches.	Zu- u. Abnahme des Thieres.	Gewicht der aufgenommenen Gerste.	Gew. d. aufgenommenen Kalksteins.
24—28. Nov.	669,9	+ 14,5	183,50	0,8 Grm.
28. Nov. — 3. Dec.	684,4	+ 17,7	215,00	5,0 „
3—9. Dec.	702,1	+ 8,5+35,32*	2 9,60	35,4 „
9—15. Dec.	710,6	— 47,00+33,95*	190,23	3,1 „
15—21. Dec.	663,6	— 21,0	150,40	2,5 „
21—27. Dec.	642,6	— 3,8	166,20	5,4 „

II. Versuche mit dem Huhne, das im Juni 1847 ausgekommen war, angestellt seit dem 24. Nov. 1847.

24—28 Nov.	635,8	+ 3,9	164,8	23,1 „
28. Nov. 3. Dec.	639,7	+ 9,7	177,5	15,5 „
3—9. Dec.	649,4	+ 4,4	206,5	22,1 „
9—15. Dec.	653,8	+ 1,5	171,7	11,3 „
15—21. Dec.	655,3	+ 5,1	190,5	16,0 „
21—27. Dec.	660,4	— 0,4	177,5	18,1 „

III. Versuche mit dem Hahne, der dasselbe Alter hatte wie das Huhn in Vers. II., angestellt seit dem 24. Nov. 1847.

24—28. Nov.	624,3	+ 8,4	197,9	17,1 „
28. Nov. — 3. Dec.	632,7	+ 20,4	237,1	31,0 „
3—9. Dec.	653,1	+ 13,3	268,3	17,2 „
9—15. Dec.	666,4	+ 5,2	223,1	22,1 „
15—21. Dec.	671,6	— 1,2	233,8	20,7 „
21—27. Dec.	670,4	+ 8,2	239,6	28,5 „

Berechnung auf 100 Gewichtstheile des Thieres von der Versuchsreihe I.

Urspr. Gew.	Zu- u. Abnahme.	Gew. d. Eier.	Gerste.	Kalkstein.
100 Grm.	+ 0,541	—	6,474	0,029 Grm.
„	+ 0,517	—	6,282	0,146 „
„	+ 0,202	0,838	5,925	0,840 „
„	— 0,305	0,796	4,461	0,072 „
„	— 0,527	—	3,777	0,062 „
„	— 0,098	—	4,310	0,140 „
Versuchsreihe II.				
„	+ 0,153	—	6,480	0,908 „
„	+ 0,303	—	5,549	0,484 „
„	+ 0,112	—	5,299	0,567 „
„	+ 0,038	—	4,377	0,288 „
„	+ 0,129	—	4,845	0,407 „
„	— 0,010	—	4,479	0,456 „

* Die Zahl + 35,32 drückt das Gewicht von 7 und ebenso die Zahl 33,95 das Gewicht von 9 während der Versuche gelegten Eiern aus. Die Abnahme von 47,00 lag in dem Federverluste bei der Mauser.

Versuchsreihe III.

Urspr. Gew.	Zu- u. Abnahme.	Gerste.	Kalkstein.
100 Grm.	+ 0,336	7,924	0,684 Grm.
„	+ 0,644	7,494	0,976 „
„	+ 0,339	6,846	0,439 „
„	+ 0,130	5,576	0,552 „
„	— 0,029	5,802	0,813 „
„	+ 0,205	5,956	0,708 „

(*Compt. rend. T. XXVI. p.* 124—129.)

Ueber die Entwicklung des Embryo's der eierlegenden Thiere, von Baudrimont u. Martin-Saint-Ange.

Die Verff. veröffentlichen in einer sehr umfangreichen Abhandlung eine grosse Anzahl von Versuchen, die sie in chemisch-physiologischer Beziehung über die Eier, welche in der Luft und im Wasser sich entwickeln, angestellt haben. Zu den Versuchen dienten Eier von Vögeln, von Mollusken und Reptilien. Wir theilen hier nur die allgemeinen Resultate der Untersuchung mit, welche folgende sind: 1) Das Gewicht der in der Luft auskommenden Eier nimmt in Uebereinstimmung mit den bisherigen Beobachtungen während der Bebrütung ab. 2) Zur Entwicklung ist feuchte, athembare Luft nothwendig. 3) Die in der Atmosphäre auskommenden Eier nehmen Sauerstoff auf und verlieren Wasser, Kohlensäure, Stickgas und ein schwefelhaltiges Gas, was nicht näher bestimmt wurde. 4) Der Gewichtsverlust, den die Eier während der Brütezeit erleiden, ist immer geringer als die Summe der Gewichte von Wasser, Kohlensäure und Stickstoff, die sie ausgeben, er ist selbst geringer als die Summe der Gewichte vom Wasser, Stickgas und dem in der Kohlensäure enthaltenen Kohlenstoffe, so dass man annehmen darf, dass der Sauerstoff der entweichenden Kohlensäure aus der Luft entnommen wurde. Die Eier erleiden nämlich durch jene Producte einerseits einen Gewichtsverlust, andererseits durch die Sauerstoffaufnahme eine Gewichtszunahme. 5) Der zur Entwicklung des Ei's nothwendige Sauerstoff spaltet sich in zwei Theile: der eine dient zur Bildung der Kohlensäure, der andere wird gebunden oder zur Erzeugung von Wasser verwandt. 6) Das Volum des absorbirten Sauerstoffs ist dem des in der erzeugten Kohlensäure enthaltenen Sauerstoffs fast gleich, das Volum des entwickelten Stickstoffs ist ungefähr halb so gross, wie das der Kohlensäure, oder ein Viertel von dem des absorbirten Sauerstoffs. 7) Das in den Eiern enthaltene Fett nimmt während der Entwicklung des Ei's ab und es ändern sich die stickstoffhaltigen Bestandtheile in ihrer chemischen Zusammensetzung, was die Entwicklung des Stickgases beweist. 8) Der absorbirte Sauerstoff, die entwickelte Kohlensäure und der austretende Stickstoff stehen zu einander ziemlich genau in bestimmten Verhältnissen, die man durch folgenden Ausdruck darstellen kann. Es geben $O_4 + C_2 + N$ zunächst $O_4 + 2\,CO_2$,

$+$ N, und wenn der Sauerstoff zum Theil zur Bildung von Wasser benutzt wird 4 HO $+$ 2 CO_2 $+$ N. Demnach müssen die Elemente H_4 C_2 N aus dem Eie austreten und darin entweder eine für sich bestehende Gruppe ausmachen, oder als Reste von mehreren Producten der Umsetzung betrachtet werden. 9) Sei die Hälfte des Sauerstoffs absorbirt und gebunden oder zur Wasserbildung verbraucht; jedenfalls ist das bebrütete Ei mehr oxydirt als das nicht bebrütete, weil die ursprünglich darin enthaltene Sauerstoffmenge, wenn auch etwa nicht vermehrt, auf keine Weise verringert wird, dazu aber der Kohlen- und Stickstoff abnimmt. 10) Das Studium der chemischen Bestandtheile eines Thierkörpers zu verschiedenen Zeiten seines Lebens lehrte, dass die organischen Elemente sehr beträchtlich hinsichtlich ihrer Art und ihrer relativen Mengen variiren können. Versuche, um auszumitteln, in welcher Form diese Elemente in den Geweben der Thierkörper enthalten sind, führten sämmtlich zu dem Schlusse, dass sie in alle Theile des Organismus in löslicher Form gelangen, dann unlöslich werden und sich innig mit einander auf eine solche Weise vereinigen, die man von einer chemischen Verbindung unterscheiden muss. 11) Der Sauerstoff dringt zur Zeit des beginnenden Lebens im Ei durch die äussere Hülle hindurch, sei diese nun eine kalkige oder harthäutige, oder, wie bei den im Wasser auskommenden Eiern, eine schleimige. Zuerst durchdringt derselbe die organische Materie des Ei's selbst, später entstehen kleine Canäle, noch später eigentliche Gefässe, die den Sauerstoff durch den entstehenden Thierkörper führen. Bei den atmosphärischen Eiern hat die Allantoïs diese Function, bei den aquatilischen Eiern finden sich besondere dazu dienende Organe. 12) Die Erscheinungen, die bei der Entwicklung des Ei's beobachtet werden, sind die einer wahren Ernährung, bei welcher die Nahrungsmittel nicht anders assimilirbar, oder hier vielmehr nicht eher zur Bildung des jungen Thieres verwandt werden, bevor sie nicht durch Einwirkung des Sauerstoffs verändert sind. 13) Da die Ernährung im Ei in Betreff der begleitenden Erscheinungen der bei jungen Thieren stattfindenden ganz und gar vergleichbar erscheint, so kann man folgern, dass auch bei letzteren die Nahrung nicht eher assimilirbar ist, bis sie im Blutumlaufe eine Veränderung durch den Sauerstoff erlitten hat. Für diese Ansicht spricht ausserdem 1) das Ausathmen von Stickstoff, was die Zersetzung eines stickstoffhaltigen Körpers anzeigt; 2) die Gegenwart von Zellgewebe bei den pflanzenfressenden Thieren, deren Nahrung keine Spur davon enthält; 3) dass die Histose nicht im Blute existirt, und sich daher nicht anders als in dem Maasse bildet, als sie integrirender Bestandtheil des Thierkörpers wird; 4) dass der *Ductus thoracicus*, der die aus dem Darmcanale aufgesogenen Nahrungsmittel aufnimmt, sich immer in der Nähe der Respirationsorgane in das venöse Blut ergiesst. Nach der Meinung der Verff. stimmen ausser den angeführten Thatsachen auch noch einige pathologische für die oben ausgesprochene Ansicht; so sieht man z. B., dass an Phthisis Leidende, deren Athmen durch die Krankheit gestört ist, unvollkommen ernährt

werden. Die Kranken sterben endlich aus Mangel an der durch die Verbrennung der Nahrungsmittel bedingten Wärme. Zugleich schliessen die Verff., dass auch die Fette sich nicht anders assimiliren, als nachdem sie durch den Sauerstoff bei der Respiration eine Veränderung erlitten haben. Die Respiration kann nicht einzig und allein so wirken, dass diese Substanzen zerstört werden, denn sonst müsste sich bei an Phthisis Leidenden eine bedeutende Menge Fett ablagern, was doch nicht der Fall ist. Uebrigens läugnen die Verff. nicht, dass der Sauerstoff noch andere Functionen im Thierkörper haben müsse, als die, durch Verwandlung der Nahrungsmittel in bestimmte Producte die Assimilation derselben möglich zu machen. (*Ann. de Ch. et de Phys.* 3. *Sér. T. XXI. p.* 195—257.)

Kleinere Mittheilungen.

Ueber die Zusammensetzung der Asche von festen Thierexcrementen, von J. R. Rogers. Rogers hat die Aschen von den Excrementen einiger Thiere untersucht. Die Excremente stammen von Thieren, die mit dem gewöhnlichen Winterfutter ernährt wurden. Es enthielten die Excremente vom Schweine 77,13 p. c., von Kühen 82,45 p. c., von Schafen 56,47 p. c., von Pferden 77,25 p. c. Wasser. Es hinterliessen beim Glühen die getrockneten Excremente vom Schweine 37,17 p. c., von Kühen 15,23 p. c., von Schafen 13,49 p. c., von Pferden 13,36 p. c. Asche. Man fand in der Asche der Excremente von:

	Schweinen	Kühen	Schafen	Pferden.
Kieselerde	13,19	62,54	50,11	62,40
Kali	3,60	2,91	8,32	11,30
Natron	3,44	0,98	3,28	1,98
Chlornatrium	0,89	0,23	0,14	0,03
Phosphors. Eisenoxyd	10,55	8,93	3,98	2,73
Kalk	2,03	5,71	18,15	4,63
Talkerde	2,24	11,47	5,45	3,84
Phosphorsäure	0,41	4,76	7,52	8,93
Schwefelsäure	0,90	1,77	2,69	1,83
Kohlensäure	0,60	—	Spuren	—
Sand	61,37	—	—	—
Manganoxydul	—	—	Spuren	2,13
	99,22	99,30	99.64	99,80.

(*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV. S.* 85—99.)

Ueber *Rad. Sambul* und *Rad. Rhei*, v. Apoth. Pfeffer in Petersburg. Von der Sambulwurzel braucht man in Russland Infusum und Tinctur als ausgezeichnete Heilmittel. Bley bemerkt dabei, dass die Sambulwurzel, nach Thielmann's Angabe, vor 11 Jahren durch einen persischen Kaufmann nach Moskau gekommen sei, wo sie ihres starken Moschusgeruches wegen zuerst von Parfumeurs gekauft wurde. Sie scheint von einer der Angelica nahe stehenden Umbellifere zu stammen. Bei Durchfällen scheint sie alle bekannten Mittel an Wirksamkeit zu übertreffen.

Von *Rad. Rhei* erhielt Pfeffer eine Kiste ungeschälter direct aus China. Es fand sich in jedem Stücke ohne Ausnahme ein Loch, was also bestimmt darthut, dass die Wurzel auf Fäden gezogen getrocknet wird. Beim Schälen werden diese Löcher ausgebohrt oder ausgeschnitten, weil sie voll von Würmern sind. (*Arch. d. Pharm.* 2. *R. Bd. LIII. S.* 195.)

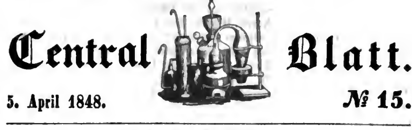
Ueber die Anwendung des Zinkoxyds statt des Bleiweisses als Malerfarbe, von Lassaigne. Der Verf. ertheilt einen Bericht über die Dauerhaftigkeit der weissen Farbe, welche das Zinkoxyd für die Oelmalerei liefert. Ein 1821 damit angefertigtes Gemälde hat sich bis jetzt wohl erhalten. Das Oel, was dabei benutzt wurde, hatte man theils mit schwefelsaurem Zink, theils mit essigsaurem behandelt, um es schneller anstrocknen zu machen. Die jetzt bekannten Vorzüge, welche dieses Oxyd vor dem Bleiweisse hat, setzte der Verf. schon 1821 auseinander. (*Compt. rend. T. XVI. p.* 179.)

Ueber den abyssinischen Cardamom, von Becke. Der Verf. ertheilte Pereira die briefliche Nachricht, dass man in Shoa die Korsrima Gurägie-Gewürz nenne, die von den Portugiesen herrührende Schreibart *Guraque* sei falsch. Man habe hieraus den Schluss gezogen, dass dieses Gewürz aus dem Lande Gurägie komme, welches südlich an Shoa angränzt. Die Höhe von Gurägie betrage am östlichen Rande des abyssinischen Plateaus im 8—9. Grade nördl. Breite mindestens 8—9000 Fuss, und seine Temperatur sei daher nicht zum Gedeihen einer tropischen Frucht geeignet. Nach Allem, was man über diese Frucht erfahren konnte, müsse man annehmen, dass dieselbe tief aus dem Innern von Afrika, nämlich aus Thumbu, jenseits der blauen Berge komme. Johnson's Meinung, dass die Frucht aus dem tiefen Thale des Abiah komme, sei irrig. Das Anreihen der Kapseln möge bei den Kleinhändlern von Gurägie und Shoa üblich sein, allein nicht in Baso, denn die, welche Becke daselbst kaufte, waren ohne Bohrlöcher und ähnlich wie Kaffebohnen in Säcken aufbewahrt. Es ist anzunehmen, dass das Aufziehen nur dann geschieht, wenn die Früchte noch nicht völlig reif sind, indem die am Stengel reif gewordenen Früchte auch zugleich trocken sind. (*Archiv d. Pharm.* 2. *R. Bd. LIII. S.* 209.)

Anwendung des Talkerdehydrates als Gegengift für Arsen, von Gobley. Bussy hat vor einiger Zeit darauf aufmerksam gemacht, dass die Talkerde, wenn sie bei Vergiftungen durch arsenige Säure wirksam sein soll, nicht so stark geglüht sein darf, wie es bei den gewöhnlich in den Apotheken vorräthigen Präparaten meistens der Fall ist. Bussy hat ein Verfahren angegeben, nach welchem man ein wirksames Präparat erhält, doch hat es in der Ausführung Schwierigkeiten. Man soll nach Gobley statt der gebrannten Magnesia die unter Wasser aufbewahrte gebrannte Talkerde anwenden, weil es dann nicht mehr auf die Verschiedenheit der Temperaturen, bei welchen sie geglüht wurde, ankommt, indem sie sich in Berührung mit Wasser in Hydrat verwandelt. Ohnehin ist dies Hydrat gewiss mehr als die geglühte trockne Erde geeignet, sich mit der arsenigen Säure zu verbinden. Man bewahrt das Talkerdehydrat ebenso wie bisher das Eisenoxydhydrat unter Wasser auf. (*Journ. de Ph. et de Ch.* 3. *Sér. T. XIII. p.* 115.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Pharmaceutisches Central Blatt.



5. April 1848. № 15.

Redaction: *Dr.* W. Knop.

Inhalt. Ueber den Opiumbau in Armenien, von Gaultier de Claubry. — Ueber die neutralen Salze der Harnsäure, von J. Allan und A. Bensch. — Ueber das Verhalten des Iods zu Anis- und Fenchelöl, von Will. — Ueber die normal im Menschenblute enthaltenen Metalle und die Analyse der festen Blutsalze, von Millon. — Ueber die Mellithsäure, von Erdmann und Marchand. — Darstellung des Chloroforms, nach Ferd. Carl in Würzburg. — Ueber die Vanille, von Desvaux.

Kl. Mitth. Anwendung der Gutta-percha zur Isolation elektrischer Apparate nach Faraday. — Anwendung eines Destillationsproductes des Terpentins, von Louyet. — Nachträgliche Bemerkung über den Artikel: Ueber Taurin und Carbothialdin.

Ueber den Opiumbau in Armenien, von Gaultier de Claubry.

Man hat die Erfahrung gemacht, dass die Opiumcultur an gewissen Orten heisser Gegenden einen sehr ungünstigen Erfolg hat, während sie an anderen sehr productiv ist In Aïdin ist die Opiumernte zwar sehr bedeutend, allein es soll der Opiumsaft daselbst so dünn sein, dass er nach dem Anschneiden der Mohnköpfe auf den Boden fliesst und verschwindet, und überhaupt nur ein geringes Product liefert. Einige schreiben diesen Uebelstand der Feuchtigkeit des Bodens, Andere der sehr hohen Temperatur jenes Landes, oder auch dem Umstande zu, dass man aus Mangel an Arbeitern das Abzapfen des Saftes nicht an einem Tage vollzieht und daher bald reifere, bald unreifere Früchte anschneidet.

In Aegypten baut man das Opium mit Vortheil. Die Bewohner des Landes Karra-Hissar haben sehr ausgedehnte Kenntnisse in der Opiumcultur, allein es bringt jenes Land zwei Uebelstände mit sich, welche dieselbe hindern. Einmal bekommt das Opium durch das dortige Wasser eine schwarze Farbe, und ferner ist es so schwach in seinem Gehalte an wirksamen Stoffen, dass man zwölf mal so viel an Gewicht wie vom armenischen Opium braucht, um dieselbe Wirkung hervorzubringen. Im Uebrigen bedient sich das Militär von Karra-Hissar, was in Kaléi-Sultanié liegt, dieses Opiums.

Zu Tékir-Dagh hat man auf nach dem Meere zu liegenden Plätzen

den weissen, Opium liefernden Mohn gefunden, der daselbst wild wächst. Das daraus gewonnene Opium aber ist schwach und ohne Kraft, weil man keine Sorgfalt auf die Pflanze und Ernte verwendet.

Wennschon Afion-Karra-Hissar das Centrum der Opiumcultur ist, und schon sehr viel Opium producirt, so dehnt sich der Anbau dieser Pflanze von Jahr zu Jahr mehr über die Umgegend aus. In einigen Ortschaften, zu Emide und Guiriz, baut man ein Opium, was sehr hoch im Preise steht. Die gute Qualität desselben liegt darin, dass die Felder in Niederungen liegen. Emide ist ein grösserer Ort, der in der Nähe von Tavchanic liegt, von wo aus man besonders Auskunft über die Opiumcultur erhalten konnte.

Die Felder, auf denen man Opium baut, dürfen nicht feucht sein. Am besten ist ein solcher Boden, der immer trocken und Feuchtigkeit aufsaugend ist und bewässert werden kann. Harter und fester Boden verhindert die Ausbreitung der Wurzel, die Pflanzen bleiben schwach und die Kapseln unfruchtbar. Ein leichter Sand- oder Kiesboden, namentlich der gedüngte rothe Sandboden, ist besonders ergiebig.

Auf Bergen und in Ebenen liegende Felder werden, nachdem sie durch darauf weidende Schafheerden gedüngt sind, zweimal im Frühjahre umgegraben. Darauf lässt man sie den Sommer und Winter hindurch liegen, bearbeitet sie im Frühjahre nochmals und besäet sie. Auf leichtem rothen Sandboden erhält man, wenn das Sammeln des Opiums an schönen Tagen vorgenommen wird, ein vorzügliches Opium, was den Namen Kez-afioni führt.

Man säet in Armenien den weissen, gelben, schwarzen und himmelblauen Mohnsamen an. Alle diese verschiedenen Varietäten sind schon in der Blüthe verschieden. Der Mohn mit weissen Samen hat eine lilienweisse Blüthe. Der mit gelben Samen hat rothe Blüthen, der schwarzsamige blüht schwarz und der blausamige endlich hat dunkel purpurrothe Blüthen. Die Kapseln des weiss- und blausamigen Mohns sind länglich und gross. Sie haben die Form einer Citrone. Die gelben und schwarzen Samen bringen kleine runde Kapseln hervor. Der weisse Mohnsamen wird zum Oelschlagen besonders gesucht, weil er reicher an Oel ist als die übrigen Arten. Der Mohn mit gelben Samen liefert viel Mohnsaft, der mit schwarzen Samen einen schweren Saft. Der blausamige Mohn wird an einzelnen Orten ebenfalls geschätzt. Man säet auf ein Feld von 40 Schritten in die Länge und Breite 40 Drachmen Mohnsamen. Der weisse Mohnsamen wird vom Ende Septembers bis Anfang Octobers in trockenen lockeren Boden der Niederungen gesäet. Mit dem gelben und schwarzen Samen bestellt man höher und an Bergen gelegene Felder. Ist der Herbst, bei Mangel an Regen, für die Aussaat ungünstig, so wartet man bis zum Januar — März, und säet dann den weissen und blauen Samen. Die für die Aussaat des gelben und schwarzen Mohns günstigste Zeit scheint der Monat April zu sein. Beim Säen des Mohns mischt man eine gewisse Menge der Saat mit dem zehnfachen Gewichte Erde und streut dieses Gemenge auf den Feldern

aus. Am besten eignet sich der Boden zur Aufnahme der Saat, wenn er durch Regen und Aufthauen des Eises und darauf folgende Sonnenhitze aufgelockert ist.

Die im Herbste gesäeten Pflanzen erreichen bis Monat März die Grösse des Lattichs. Von dieser Zeit an werden die Felder mehrmals ausgejätet. Hat man erst im Februar bis April gesäet, so wartet man, bis die Pflanzen etwa die Grösse des Lattichs erreicht haben, und jätet die Felder nachher dreimal. Die Mohnpflanzen erreichen die Höhe von 1 Meter, und aus einer einzigen Wurzel erheben sich oft 35 Mohnköpfe.

Der im Herbste gesäete Mohn leidet in der Kälte nicht, wenn er von Schnee bedeckt ist. Dem im Frühjahre gesäeten Mohne ist der Reif, namentlich wenn die Sonne nachher heiss scheint, nachtheilig. Hat die Pflanze erst die Grösse des Lattichs erreicht, so hat sie weniger durch jene Umstände zu erleiden. Auch der Nebel schadet der Mohnpflanze, wenn die Sonne nach dessen Verschwinden heiss scheint.

Die Mohnköpfe reifen vom Monat Juni an bis Mitte Augusts. Man fängt an den Saft abzuzapfen, sobald die Foliola gelb werden und das frische Grün der Mohnköpfe verschiesst. Der Saft muss dicklich und milchweiss sein. Zu dieser Zeit darf man übrigens auch nicht mehr säumen, den Saft zu ernten, da der geringste Umstand die Ursache sein kann, dass derselbe vertrocknet. Die Mohnköpfe werden nun in der Mitte und zwar in die Quer angeschnitten, doch muss dieses mit besonderer Rücksicht geschehen, indem, wenn der Schnitt tiefer als bis zur Mitte der Substanz eindringt, der Saft nach innen in das Fruchtgehäuse tritt, und bei nicht hinreichender Tiefe des Schnittes der Saft gar nicht ausfliesst. Der Mohnkopf wird an den der Sonne zugekehrten Seiten angeschnitten, damit der Saft schnell trockne. Am folgenden Tage oder, wenn die Nacht nebelig war und der Saft nicht zur Genüge austrocknete, am dritten Tage wird das Opium mit dem Messer abgenommen, indem es während der Arbeit von dem Messer auf Mohnblätter abgestrichen wird. Findet dieses Einernten des Opiums bei sehr schönem Wetter statt, so erhält man die beste Sorte Opium (Kez-afioni), welche sich in Form rother gezähnelter Thränen ansammelt.

Arbeiter, die an das Geschäft des Opiumsammelns nicht gewöhnt sind, gerathen dabei häufig in den Zustand der Berauschung. Viele wenden als Gegenmittel eine Zwiebel an, die sie in zwei Stücke zerschnitten vor die Stirn binden, sie führen ausserdem noch einige bei sich, an die sie zuweilen riechen. Bei solcher Vorsicht arbeiten sie ohne Störung.

Von 1 Kapsel erhält man 1 Grain Opium. Nachdem das Opium gesammelt ist, lässt man die Köpfe trocknen, damit die Samen, die man später ebenfalls erntet, vollkommen reif werden. *(Journ. de Pharm. et de Chim.* 3. *Sér. T. XIII. p.* 105—114.)

Ueber die neutralen Salze der Harnsäure, von J. Allan u. A. Bensch.

Bensch hat vor einigen Jahren (Centralbl. 1845. S. 529) die wasserfreien neutralen Verbindungen der Harnsäure mit Kali und Natron kennengelehrt. In Folgendem werden noch einige andere neutrale Salze der Harnsäure beschrieben.

Neutrales harnsaures Kali, KO, $C_5 N_2 HO_2$, erhält man durch Auflösen von in Wasser vertheilter Harnsäure in verdünnter kalter kohlensäurefreier Aetzkalilauge, bis letztere nichts mehr löst, worauf die Lösung in einer Retorte eingedampft wird. Das Salz scheidet sich bei einer gewissen Concentration aus der siedenden Lösung in Krystallen aus. Es wird zuerst mit verdünntem, später mit stärkerem Alkohol gewaschen. Das so dargestellte Salz ist in Wasser leicht löslich, schmeckt stark ätzend, zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser allmälig. Die Krystalle sind wasserfrei, denn in einem Wasserstoffstrome erst bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Krystalle verloren später bei 120° nichts mehr an Gewicht. Bei 150° wird das Salz gelb, und noch höher erhitzt schwarz; es schmilzt dann und brennt sich sehr schwer weiss. Bei 120° im Wasserstoffstrome getrocknet, erhielt man bei der Analyse:

KO	38,18	38,25	1	38,52
C	24,24	24,20	5	24,49
H	0,96	0,92	1	0,82
N	—	—	2	23,12
O	—	—	2	13,05
				100.00.

Neutrales harnsaures Natron, NaO, $C_5 N_2 HO_2 + HO$ (bei 100°), erhält man wie das Kalisalz. Es scheidet sich beim Erkalten der abgedampften Lauge in harten warzenförmigen Krystallen ab, die man erst mit Wasser, nachher mit verdünntem Alkohol abwäscht. Bei 100° getrocknet enthielt das Salz 27,34 p. c. Natron, was der oben gegebenen Formel entspricht. Dieses und das vorige Salz scheinen, nach den Resultaten einiger zur Bestimmung der Löslicheit angestellten Versuche zu urtheilen, sich mit Wasser zu zersetzen.

Harnsaures Ammoniak. Das neutrale Salz scheint nicht zu existiren. Beim Zusammenbringen des neutralen Kalisalzes mit essigsaurem und salzsaurem Kali, sowie bei Behandlung von Harnsäure mit weingeistigem Ammoniak erhielt man immer Salze, die auf 1 At. Ammoniak 2 At. Säure enthielten.

Harnsaure Talkerde. Es scheint, dass die neutrale harnsaure Talkerde nicht existirt. Ebenso wenig gelang es, neutrale Doppelsalze der harnsauren Talkerde mit Kali, Natron und Ammoniak darzustellen. Vermischt man eine kochende Lösung eines Magnesiasalzes mit einer verdünnten Lösung des neutralen harnsauren Kali's, so scheidet sich ein gelatinöser Niederschlag ab, der zum Theil

in heissem Wasser löslich ist; man kann aus ihm saures harnsaures Magnesiasalz ausziehen, indem Magnesiahydrat als Rückstand bleibt. Filtrirt man die kochende Lösung schnell, so gesteht die ganze Flüssigkeit zu einer steifen, vollkommen klaren Gallerte, die sich nach einiger Zeit trübt; beim Erwärmen wird die Flüssigkeit wieder hergestellt, und erst nach längerem Kochen scheidet sich Magnesiahydrat aus. Es lässt dies Verhalten wohl auf die Existenz eines neutralen Magnesiasalzes schliessen, doch erhält man, wenn die gelatinirende Flüssigkeit mit Alkohol gefällt wird, einen Niederschlag, der saures Salz ist, indem er, bei 100° getrocknet, 7,6 p. c. Magnesia und 67,7 wasserfreie Harnsäure enthält. Bei Untersuchung des durch Kochen einer Magnesialösung (diese im Ueberschusse) mit neutralem harnsaurem Kali entstehenden Niederschlages ergab sich, dass derselbe stets mehrere Procente Kali enthielt. Er enthält auf 1 Aeq. Magnesia 1 Aeq. Harnsäure; da er sich aber nur unter Zurücklassung von Magnesia löst, so kann man ebenso gut annehmen, dass Magnesiahydrat, mit saurem Salze gemengt, niederfällt, sonst müsste die Darstellung des neutralen Salzes durch Kochen der Harnsäure mit Magnesiahydrat gelingen. Es fand sich ferner eine Vermehrung an Magnesia im Niederschlage, in dem Maasse als die Flüssigkeit länger gekocht wurde, so dass dieselbe im getrockneten Niederschlage bis zu 26 p. c. stieg.

Die neutralen Salze der Harnsäure mit den alkalischen Erden erhält man leicht durch Kochen der aufgelösten reinen Basen mit Harnsäure. Auch kann man ein Salz jener Erden mit neutralem harnsaurem Kali zusammenbringen. In letzterem Falle kocht man die Lösung des neutralen harnsauren Kali's erst mit einer geringen Menge jener Salze, wodurch zuerst kohlensaure Erde und später reines Salz gefällt wird.

Der neutrale harnsaure Kalk, $CaO, C_5 N_2 HO_2$ (bei 100°), entsteht bei Befolgung der vorhin beschriebenen Bereitungsweise, wenn man die allmälig mit Chlorcalciumlösung versetzte Lösung von neutralem harnsaurem Kali eine Stunde lang kocht, worauf sich das Salz in schweren harten Körnern ausscheidet. Dasselbe Salz erhält man direct beim Zusammenbringen von Kalkwasser mit Harnsäure. Unter dem Mikroskope erscheint das Salz nicht krystallinisch. Die Analyse ergab:

CaO	27,34	27,03	1	27,18
C	27,09	—	5	29,13
H	—	—	1	0,97
N	1,47	—	2	27,19
O	—	—	2	15,53
				100,00.

Neutral harnsaurer Strontian, $SrO, C_5 N_2 HO_2 + 2 HO$ (bei 100°). Dieses Salz erhält man durch Behandlung von Harnsäure mit siedendem Strontianwasser; es ist in Wasser löslich, reagirt

alkalisch und verliert seinen Wassergehalt beim Erhitzen auf 165°. Das bei 100° getrocknete Salz gab bei der Analyse:

	I.	II.	III.	IV.		
Strontian	36,37	36,32	—	—	1	35,78
Harnsäure	—	—	49,85	—	1	51,73
Wasser	—	—	—	11,13	1	12,49
						100,00.

Neutral harnsaurer Baryt, BaO, C_5 N_2 HO_2 + HO, wie die beiden vorhergehenden erhalten, enthielt bei 100° getrocknet 47,84 Baryt, 46,47 Harnsäure u. 5,69 Wasser; bei 170° getrocknet 49,12 Baryt, 20,64 Kohlenstoff u. 0,84 Wasserstoff. Die letzten Zahlen entsprechen der Formel BaO, C_5 N_2 HO_2.

Neutrales harnsaures Bleioxyd, PbO, C_5 N_2 HO_2 (bei 100°). Man tröpfelt in eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Bleioxyd eine ebenfalls verdünnte Lösung von neutralem harnsaurem Kali. Den zuerst entstehenden gelben Niederschlag verwirft man. Später fällt das reine vollkommen weisse Bleisalz; es ist amorph und kann ohne Zersetzung auf 160° erhitzt werden. Man fand bei der Analyse dieses Salzes 58,76 Bleioxyd, 13,91 Kohle u. 1,09 Wasserstoff. Beim Erhitzen auf 150° entwich nur noch eine geringe Menge Wasser, und es scheint daher, dass das Salz bei 100° wasserfrei ist.

Es gelang nicht, die neutralen Salze der Harnsäure mit schweren Metalloxyden darzustellen. Da die Kenntniss der Löslichkeit der harnsauren Salze in physiologischer oder pathologischer Hinsicht wichtig werden kann, so geben die Verff. folgende Zusammenstellung der Löslichkeitsverhältnisse einiger Salze:

1 Theil Salz erfordert Wasser zur Lösung:

	kaltes	siedendes
Neutrales harnsaures Kali	44	35
Saures harnsaures Kali	790	75
Neutrales harnsaures Natron	77	85
Saures harnsaures Natron	1150	122
Saures harnsaures Ammoniak	1600	unbest.
Neutraler harnsaurer Baryt	7900	2700
Saurer harnsaurer Baryt	unlösl.	unlösl.
Neutraler harnsaurer Strontian	4300	1790
Saurer harnsaurer Strontian	5300	2300
Neutraler harnsaurer Kalk	1500	1440
Saurer harnsaurer Kalk	603	276
Saure harnsaure Magnesia	3750	160.

(*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV. S.* 184—194.)

Ueber das Verhalten des Iods zu Anis- u. Fenchelöl, v. Will.

Setzt man zu einer kalten Auflösung von Iodkalium so viel Iod als sie aufzulösen vermag und tröpfelt in diese Flüssigkeit unter starkem Umschütteln Anis- oder Fenchelöl, so entsteht zuerst ein

dickes, gallertartiges Magma, was bei Zusatz des 6—8fachen Volums Weingeist einen pulverförmigen Körper absetzt, der durch Waschen mit Weingeist vollkommen weiss wird. Bei beiden Oelen erhält man die Hälfte ihres Gewichtes von diesem Pulver. In reinem Zustande ist letzteres blendend weiss, nicht krystallinisch, sehr locker und äusserst elektrisch. Es schmilzt erst weit über 100°, und erstarrt beim Erkalten zu einer farblosen glasartigen Masse, die keine Spur von Krystallisation zeigt. In höherer Temperatur verdampft es, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, und verbreitet dabei den Geruch des Anisöls, selbst wenn es aus Fenchelöl dargestellt wurde. Das Pulver ist vollkommen unlöslich in Wasser und in Alkohol von jeder Stärke; Aether löst es dagegen ziemlich reichlich auf; aus dieser Auflösung wird es wieder durch Alkohol fast vollständig und mit allen seinen Eigenschaften gefällt. — Kali, Ammoniak, verdünnte Schwefel- und Salzsäure sind darauf, selbst in der Siedehitze, ohne Wirkung; selbst von concentrirter Salpetersäure wird es nur bei anhaltendem Kochen zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure färbt es sogleich dunkel braunroth und beim Erwärmen erhält man eine zwiebelrothe Lösung, die durch Verdünnen mit Wasser wieder farblos wird. Von trocknem Chlorgas wird das Pulver bei gewöhnlicher Temperatur violett gefärbt, indem es sich, unter Chlorabsorption und Ausstossung von salzsaurem Gas und ohne Schmelzung erwärmt; erhitzt man das Pulver vorher auf 100°, so tritt die Färbung nicht ein. Salzsaures Gas zeigt keine Einwirkung. Diese Substanz ist vollkommen iodfrei; die Analysen der aus Anisöl und aus Fenchelöl dargestellten Proben stimmen, wie die folgenden Zahlen zeigen, am nächsten mit den Formeln C_{30} H_{19} O_5 und C_{30} H_{18} O_4.

	Aus Fenchelöl.		Aus Anisöl.							
C 77,90	78,00	77,68	77,20	30	=	180	77,99	30 =	180	78,2
H —	8,20	8,48	8,49	19	=	19	8,22	18 =	18	7,8
O —	13,80	13,84	14,31	4	=	32	13,79	4 =	32	13,9
	100,00	100,00	100.00			231	100,00		230	100,0.

Auf die von Blanchet und Sell für das Anis- und Fenchelöl-stearopten aufgestellte Formel C_{10} H_6 O bezogen, zeigen die oben angegebenen beiden Ausdrücke, dass 3 Atome Stearopten = $C_{30} H_{18} O_3$ entweder nach der einen Formel 1 At. Wasser, oder nach der anderen 1 At. Sauerstoff aufgenommen haben. Die letztere Ansicht ist in Bezug auf die allgemeine oxydirende Wirkung des Iods wahrscheinlicher. Auch spricht die Analyse der durch Einwirkung von Chlor auf den weissen Körper entstehenden Verbindung dafür. Die Analyse I. ist von aus Fenchelöl, die Analyse II. von aus Anisöl dargestellter chlorhaltiger Substanz gemacht.

	I.	II.		
C	52,7	51,5	30	54,0
H	4,7	4,8	15	4,5
Cl	31,9	32,7	3	31,6
O	10,7	11,0	4	9,9
	100,0	100,0		100,0.

Die hier aufgestellte Formel $C_{30} \left.{H_{15} \atop Cl_3}\right. O_4$, die der oben angegebenen wahrscheinlicheren Formel $C_{30} H_{18} O_4$ correspondirt, erfordert zwar einen grösseren Sauerstoffgehalt als in beiden Analysen gefunden wurde, allein es zeigt sich schon bei Vergleichung der Analyse I. u. II., dass die Einwirkung des Chlors leicht zu weit eingreift, wodurch sich die Verminderung des Kohlenstoffgehaltes bei steigendem Chlorgehalte leicht erklärt. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV. S.* 230—234.)

Ueber die normal im Menschenblute enthaltenen Metalle und die Analyse der festen Blutsalze, von Millon.

Lässt man aus einer Vene entlassenes Blut unmittelbar in sein dreifaches Volum Wasser fliessen, und bringt man diese Flüssigkeit in eine mit gasförmigem Chlor erfüllte Flasche, so coagulirt es und nimmt eine braune Farbe an. Bald darauf geht es in eine graue breiartige Masse über, in der alle Blutkörperchen verschwunden sind. Bringt man diese Masse auf ein Filter von Leinen, so fliesst eine Flüssigkeit mit Leichtigkeit ab, die nachher klar bleibt.

Diese Erscheinung beruht auf einer eigenthümlichen Umsetzung der Blutelemente. Die organischen befinden sich nämlich fast ausschliesslich in dem coagulirten Theile, während die Salze in der Flüssigkeit gelöst enthalten sind, und diese Spaltung ist so vollständig, dass das Coagulum, wenn man es mischt und nachher glüht, fast keinen Rückstand hinterlässt. Dampft man den flüssigen Theil zur Trockne und verbrennt den festen Rückstand in einem Verbrennungsrohre, so erhält man im Kaliapparate so wenig Kohlensäure, dass die organischen in diesem Rückstande noch enthaltenen Materien höchstens ein Procent betragen können.

Man kann sich leicht davon überzeugen, dass das durch Chlor erzeugte Coagulum von den Salzen des Blutes nichts enthält, man findet darin nur so viel derselben, als der Concentration der eingeschlossenen Flüssigkeit, worin diese Salze gelöst sind, entspricht. Wägt man erst das Wasser und nach dem Zuflusse des Blutes das Gemisch selbst, so kann man mit solcher Flüssigkeit wie mit einer bestimmten Menge Blut arbeiten, und sowohl qualitativ als quantitativ die einzelnen Salze darin bestimmen, ohne dass man den langwierigen Weg des Einäscherns zu betreten braucht.

Die Leichtigkeit, mit welcher man nach dieser Methode den salzhaltigen Theil des Blutes absondert, gestattet die Nachweisung eines normalen Gehaltes von Kieselerde, Mangan, Kupfer und Blei im Menschenblute. Von Kieselerde und Metallen ist so viel darin enthalten, dass die Analyse keine besonderen Modificationen erfordert. Man glüht den trockenen Rückstand, der beim Verdampfen der mit Chlor behandelten Blutflüssigkeit hinterbleibt, eine kurze Zeit lang, und behandelt den Rückstand wie bei einer Mineralanalyse, durch

welche man Kieselsäure, Mangan, Blei und Kupfer bestimmen will. Man findet in 100 Th. der in Wasser unlöslichen Blutasche 1—3 p. c. Kieselerde, 1—5 p. c. Blei, 0,5—5 p. c. Kupfer und 10—24 p. c. Mangan. Merkwürdiger Weise ist das Blei und das Kupfer nicht im Blutserum aufgelöst enthalten, es findet sich, sowie das Eisen, nur in den Blutkörperchen. Man fand nämlich in 1 Kilogrm. vom Serum getrennten Blutkuchens 0,083 Grm. Blei und Kupfer, in 1 Kilogrm. Serum dagegen nur 0,003 Grm., eine Menge, die so gering ist, dass sie wohl nur von den noch im Serum vertheilten Blutkörperchen herrührt. (*Journ. de Ph. et de Chim.* 3. *Sér. T. XIII. p.* 86—88.)

Ueber die Mellithsäure, von Erdmann u. Marchand.

Liebig und Wöhler haben früher für die Mellithsäure die Formel $C_4 O_3$ gegeben. Später haben Liebig und Pelouze in Folge eines in dem bei 100° getrockn. Silbersalze gefundenen Wassergehaltes für die Mellithsäure, so wie sie in den bei 100° getrockneten Salzen enthalten ist, die Formel = $C_4 O_4 H$ angenommen, während diese Chemiker für das bei 180° getrocknete, etwas geschwärzte Silbersalz dieselbe Zusammensetzung $C_4 O_4 Ag$ fanden, welche Liebig u. Wöhler früher als Formel des mellithsauren Silbers aufgestellt hatten. Nach der Untersuchung der Verff. ist die ältere Formel der Mellithsäure von Liebig und Wöhler $C_4 O_3$ die richtige. In Bezug auf die Darstellung der in Folgendem beschriebenen Salze ist im Allgemeinen zu bemerken, dass die unlöslichen mellithsauren Salze nicht durch Fällen der Lösung verschiedener Salze mit der des mellithsauren Ammoniaks rein erhalten werden konnten. Sie fielen sämmtlich ammoniakhaltig nieder. Um reine Mellithsäure zu erhalten, wurde das Ammoniaksalz mit überschüssigem Baryt gekocht, der Baryt nachher mit Schwefelsäure abgeschieden, und die Säure durch Umkrystallisiren von der anhängenden Schwefelsäure gereinigt.

Mellithsaures Silberoxyd, $AgO, C_4 O_3$, erscheint als krystallinisch schuppiges glänzendes Krystallpulver. Unter dem Mikroskope erkennt man quadratische Tafeln, deren Ecken gewöhnlich abgestumpft sind. Das Salz verpufft beim Erhitzen schwach. Es erleidet bei 180°, wenn es rein ist, keine Veränderung. Das durch Fällen von salpetersaurem Silberoxyd mit mellithsaurem Ammoniak dargestellte Silbersalz enthält aber stets noch etwas Ammoniak, und ein solches ammoniakhaltiges Silbersalz wird bei höherer Temperatur schwarz. Dieses Verhalten war wohl die Ursache, dass Liebig und Pelouze später die Formel $C_4 O_4 H$ statt der älteren von Liebig und Wöhler aufgestellten $C_4 O_3$, die sich jetzt bestätigt, annahmen. Die Verff. erhielten bei Verbrennung des Silbersalzes nie mehr als 1 p. c. Wasser. Enthielte das Salz aber auch nur 1 Aeq. Wasser, so würde dieses schon 5 p. c. ausmachen. Es zeigte sich bei Untersuchung eines Salzes, das, wie oben angegeben, dargestellt

war, dass das bei der Verbrennung erhaltene Wasser von einem geringen, hartnäckig anhängenden Rückhalte von Ammoniak und Wasser herrühre. Das aus essigsaurem oder salpetersaurem Silberoxyd durch freie Mellithsäure gefällte Salz ist bis auf etwas Wasser von fremden Beimischungen rein. Ein solches bei 130° getrocknetes Salz lieferte bei der Verbrennung 0,7 p. c. Wasser u. 14,53 p. c. Kohle. Nach Abzug des in sämmtlichen Analysen gefundenen Wassers als unwesentliches, sind die Resultate:

C	14,40	14,70	14,68	14,65	4	14,63
O	14,45	—	—	—	3	14,63
AgO	71,15	—	—	—	1	70,74
	100,00					100,00.

Mellithsaures Bleioxyd, PbO, C_4 O_3 (bei 180°), wurde durch Fällen von essigsaurem Bleioxyd mit reiner Mellithsäure dargestellt. Auch dieses Salz hält eine geringe Menge Wasser hartnäckig zurück, erleidet übrigens bei 180° keine sichtbare Veränderung. Nach Abzug von 2,3 p. c. Wasser, was bei der Analyse erhalten wurde, und jedenfalls unwesentlich ist, da die Formel PbO, C_4 O_3 + HO schon 66,18 p. c. Bleioxyd u. 5,81 p. c. Wasser erfordert, sind die Resultate der Analyse:

C	14,57	4	15,04
O	14,57	3	15,04
PbO	69.74	1	69,92
			100,00.

Mellithsaures Natron, NaO, C_4 O_3 (bei 160°). Das mellithsaure Natron erhält man aus wässrigen kalt gesättigten Lösungen beim Verdunsten in grossen, stark gestreiften, sehr unvollkommen ausgebildeten Krystallen, welche 38,88 p. c. oder 6 At. Krystallwasser enthalten. Die Krystalle haben schwachen Perlmutterglanz. Aus warm gesättigter Lösung erhält man breite dünne nadelförmige Krystalle, die bei 100° 22,6 p. c. oder 3 Aeq. Wasser verloren. Bei 180° war der totale Wasserverlust des Salzes = 32,81 p. c., was 4 Aeq. Wasser entspricht. Das bei 160° getrocknete Salz enthielt 38,68 p. c. Natron. Die oben gegebene Formel erfordert 39,22 p. c.

Neutrales mellithsaures Kali, KO, C_4 O_3 + 3 HO (krystallisirt), ist mit dem entsprechenden Ammoniaksalze isomorph. Es wurde bei 170° wasserfrei erhalten, wie folgende Zahlen zeigen:

					Wassergeh. d. krystall. Salzes.	
C_4O_3	—	1 = 600,0	50,46		Gef.	Ber.
KO	49,51	1 = 588,9	49,54			
		1188,9	100,00.		20,1 p. c.	22,1 p. c.

Saures mellithsaures Kali, 2 KO + 3 C_4 O_3 + 9 HO (krystallisirt), fällt bei Zusatz von freier Mellithsäure zu der concentrirten Lösung des vorigen neutralen Salzes als feines Krystallpulver nieder. Nachdem man es gesammelt und in Wasser gelöst hat,

scheidet es sich in kleinen perlmutterglänzenden breiten Krystallen aus, die ein anderthalb saures Salz sind. Die Analyse ist:

KO	30,49	2	—	1177,8	29,51
C_4O_3	—	3	—	1860,0	45,08
HO	24,65	9	—	1012,5	25 37
				4050,3	100,00.

Neutrales mellithsaures Ammoniak, $NH_4O + C_4O_3 + 3HO$ (krystallisirt), verwittert, kann aber durch Erhitzen nicht völlig vom Krystallwasser befreit werden, weil es schon bei 100° anfängt Ammoniak zu verlieren. Löst man es in Wasser und setzt man Ammoniak hinzu, so fällt es feinpulverig nieder, vereinigt sich aber nachher zu wohl ausgebildeten Krystallen. Dieses pulverförmig niederfallende Salz hat übrigens dieselbe Zusammensetzung wie das krystallisirte. Zuweilen erhalten sich die Krystalle ziemlich lange unverändert, meistens werden sie bald matt, porcellanähnlich und erleiden dabei einen Wasserverlust, der fast 1 Aeq. beträgt. Die Analyse des krystallisirten Salzes ist:

C	24,12	4	—	300,0	23,76
H	7,09	7	—	175,0	6,93
N	14,14	1	—	87,5	13,86
O	54,65	7	—	700,0	55,45
	100,00			1262,5	100,00.

Dreifach mellithsaures Ammoniak, $NH_4O + 3C_4O_3 + 6HO$ (krystallisirt), bildet Krystalle des rhombischen Systems. Es ist oben angegeben, dass alle unlöslichen Salze der Mellithsäure, die durch Wechselzersetzung verschiedener Salze mit honigsteinsaurem Ammoniak fallen, ammoniakhaltig erhalten wurden. Beim Zerlegen des Niederschlags, der bei Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd zur Lösung von mellithsaurem Ammoniak fällt, mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit erhielt man das dreifach mellithsaure Ammoniak.

Mellithsaures Kupferoxyd. Essigsaures Kupferoxyd, mit freier Honigsteinsäure gefällt, bildet zunächst eine steife Gallerte, die sich nach längerer Zeit und beim Trocknen in Krystalle verwandelt. Durch Fällen eines neutralen Kupferoxydsalzes mit honigsteinsaurem Kali erhält man ein Salz, dem ein Kaligehalt hartnäckig anhängt. Das Salz, was auf ersterem Wege entsteht, ist ein saures Salz, das in krystallisirtem Zustande die Formel $CuO, 3C_4O_3 + 12HO$ hat. Fällt man eine kochende Lösung von essigsaurem Kupferoxyd mit Mellithsäure, so schlägt sich das neutrale Salz $CuO, C_4O_3 + 4HO$ flockig nieder, wird aber beim Auswaschen ebenfalls krystallinisch. Die Analysen der lufttrockenen Salze sind:

	Saures Salz.					Neutrales Salz.				
CuO	25,51	2	—	993,2	23,97	32,48	1	—	496,6	32,12
C_4O_3	42,12	3	—	1800,0	43,44	38,84	1	—	600,0	38,79
HO	32,39	12	—	1350,0	32,59	29,04	4	—	450,0	29,09
				4143,2	100,00				1546,0	100,00.

Mellithsaures Kupferoxydammoniak, 3 (CuO, C_4O_3, HO) + NH_4O, C_4O_3 + 15 HO (kryst.), ist die schon oben erwähnte Verbindung, aus welcher das dreifach mellithsaure Ammoniak dargestellt wurde. Es bildet schön himmelblaue Krystalle. Das bei 120° getrocknete Salz enthält die Glieder: 3 CuO, NH_3, 4 C_4O_3, 4 HO. Nach diesen Formeln müsste bei der Zerlegung des Salzes durch Schwefelwasserstoff neben dem dreifach mellithsauren Ammoniak 1 Aeq. Mellithsäure frei werden. Die Analyse des wasserhaltigen Salzes ergab 23,2 p. c. Kupferoxyd und 39,2 p. c. Wasser. Die erste Formel erfordert 23,87 p. c. CuO und 39,66 p. c. HO. Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes ergab 31,9 p. c. Kupferoxyd und 5,08 Ammoniak. Die Rechnung nach der zweiten Formel erfordert respect. 32,72 und 4,66 p. c.

Mellithsaurer Kalk und Baryt sind beide schwer zu trocknen, scheinen aber wasserfrei zu existiren. Die durch Wechselzersetzung von Salzen beider Basen mit honigsteinsaurem Ammoniak dargestellten Verbindungen zeigten sich etwas ammoniakhaltig.

Aethermellithsäure, C_4H_5O, 2 C_4O_3 (Formel der im Barytsalze enthaltenen Säure), bildet sich bei anhaltendem Kochen von schwefelsäurehaltiger Mellithsäure mit Weingeist. Sättigt man nachher mit Baryt, wobei sich schwefelsaurer und mellithsaurer Baryt abscheiden, setzt die Flüssigkeit bis zur Abscheidung des überschüssigen Baryts der Luft aus, filtrirt und trocknet über Schwefelsäure ein, so erhält man die Verbindung als gummiartige Masse, die sich in Wasser klar löst. Dieses Salz rotirt auf Wasser, wie buttersaurer Baryt. Seine Lösung giebt mit Metallsalzen keine Niederschläge. Bei 100° wird es zersetzt, es hinterlässt dann beim Auflösen in Wasser kohlensauren Baryt. Die aus der Analyse und der folgenden Formel des Barytsalzes berechneten Zahlen mit einander verglichen sind:

C	34,02	12 = 900,0	34,34
O	26,83	7 = 700,0	26,72
H	5,58	5 = 62,5	2,38
BaO	36,57	1 = 958,0	36,56
	100,00	2620,5	100,00

(*Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIII. S.* 129—144.)

Darstellung des Chloroforms, nach Ferd. Carl in Würzburg.

10 Pfund p. civ. Chlorkalk werden mit 18 Maass gewöhnlichen Wassers in eine kupferne gut verzinnte und mit einem genau schliessenden Helme versehene Destillirblase gebracht und gut gemischt. Hierauf werden 40 Unzen Alkohol von 84 p. c. B. hinzugegossen und sogleich der Helm auf die Blase aufgesetzt und sorgfältig verkittet, sowie auch die Vorlage luftdicht verschlossen angebracht werden muss. — Nach Verlauf von 12—16 Stunden, in welcher Zeit die Verkittung gut ausgetrocknet ist, giebt man äusserst gelindes Kohlenfeuer und erhält solches aufmerksam fort, so dass die Temperatur 60° R. nicht völlig erreicht. Nach 3—4 Stunden beginnt die

Destillation des Chloroforms, welche in ½ Stunde vollständig beendigt ist. — Das Chloroform wird sodann von der darüber stehenden Flüssigkeit (welche zu späteren Destillationen aufgehoben wird) getrennt und in gut schliessenden kleineren Gläsern an einem kühlen Orte aufbewahrt.

Die Ausbeute beträgt nach bereits 17 angestellten Versuchen 9½ Unze.

Eine weitere Rectification dieses so erhaltenen Chloroforms ist, wie aus Nachstehendem hervorgeht, überflüssig.

Dieses Chloroform wird in der Apotheke des königl. Julius-Hospitals bereits seit dem 10. December v. J. bereitet und bei allen Operationen angewendet. Es sind seit dieser Zeit auf der chirurgischen Abtheilung des Hrn. Hofraths Dr. Textor bereits über 60 sowohl grössere als kleinere Operationen gemacht worden, wobei das auf oben angegebenem Wege bereitete Chloroform immer mit dem vollkommensten Erfolge (30—45 Tropfen davon auf ein in Falten gelegtes Tuch gegossen und an die Nase gehalten) angewendet wurde. Boettcher's Methode ist zeitraubender und das darnach erhaltene Chloroform ist weniger gut, wie angestellte Versuche dargethan haben, als das auf oben angegebene Art bereitete.

Da der zurückbleibende Chlorkalk noch immer besonders in grösseren Anstalten wie bei uns zum Reinigen von Fussböden, zu Räucherungen u. s. f. benutzt werden kann, so kommt die Anwendung dieses Mittels auch noch äusserst billig zu stehen. (*Originalmittheilung.*)

Ueber die Vanille, von Desvaux.

Desvaux giebt über die Cultur der Vanille folgenden (aus dem Englischen*) übersetzten) Bericht. Die Vanille fordert einen guten Boden und ein feuchtes warmes Klima. Der Boden braucht nicht besonders bearbeitet zu werden; man pflanzt die Vanille kurz vor der Regenzeit am Fusse von Bäumen, um welche sie sich später herumschlingt, an und schneidet jährlich einmal die zu üppig auslaufenden Triebe ab. Im dritten Jahre hat man Früchte. Die Bewohner von Misantle (32 Kilometer nordwestlich von Veracruz) sind die einzigen unter der Bevölkerung der Republik Venezuela, welche diese Pflanze anbauen. Man nimmt folgende 5 Arten an.

1) Vanille corriente existirt in zwei Sorten. Die eine ist sehr geschätzt, ihre Früchte haben eine sehr zarte Bekleidung und enthalten ausserordentlich viel Samen und ein sehr fleischiges Mark. Von dieser Sorte unterscheidet man wiederum nachstehende Varietäten. 1) Fleischige corriente, sie ist bis zum Fruchtstiele fleischig. 2) Chicafina corriente ist viel kleiner als vorige, so dass man die doppelte Anzahl Früchte auf ein Paquet braucht. 3) Cor-

*) Ohne weitere Angabe der Quellen.

riente saccata hat eine feinere Bekleidung als die erste Varietät, ist aber an der Basis weniger fleischig. 4) Corriente resecata ist klein und trocken und besteht aus den noch vor der Reife gesammelten Früchten, deren vier einer der ersten Varietät gleich kommen. 5) Corriente basura ist die geringste Sorte der Vanille corriente, die Früchte sind klein, fleckig, oft aufgerissen. Die zweite Sorte ist weniger geschätzt, ihre Früchte haben eine grobe Bekleidung. Der Lec, Ley oder Leg und einige andere Theile von Südamerika sind die einzigen Länder, welche diese Art der Vanille produciren, die man im Handel unter allen für die feinste hält. Nach Swinfen ist es vielleicht diese Art, die den Namen Van. aromatica führt.

2) Vanille simarrona, wilde oder Waldvanille, hat kleinere Früchte als die vorige. Die Pflanze gedeiht nur im Schatten und umschlingt die Bäume. Die Frucht ist übrigens der vorigen, ausser an Grösse, gleich. Sie kommt von Van. simarrona.

3) Vanille mestiza. Die unreife Frucht dieser Art ist grün mit braunen Flecken, runder als die vorigen, weshalb sie beim Trocknen aufspringt.

4) Vanille puerca hat eine kleinere Frucht als die Van. corriente. Vor der völligen Reife hat sie eine dunkelgrüne Farbe. Wenn sie anfängt zu trocknen, hat sie einen sehr üblen Geruch. Sie führt daher den Namen Sauvanille.

5) Vanille pompona (V. pompona Schiede) hat eine grössere Frucht als die erste Art, mit ziemlich zarter Bekleidung, und einen angenehmen Geruch. Sie ist sehr geschätzt und ist gewiss die Art, die einige Autoren Vanillon nennen.

Man sammelt die Früchte der Vanille meistens im Monat December, wo die gelbgrüne Farbe der Frucht ihre Reife verräth, doch werden sie auch häufig früher abgenommen. Man lässt den Fruchtstiel an den Früchten sitzen und trocknet so lange, bis der Fruchtstiel seine grüne Farbe verloren hat, worauf die Vanille weiter präparirt wird. Man bedient sich nämlich zur Präparatur Strohgeflechte, die mit einer wollenen Decke überzogen sind. Sie werden an die Sonne gestellt, bis sie heiss geworden sind, worauf man die Früchte darauf legt, um sie an der Sonne zu trocknen. Später packt man sie in wollene Umschläge und steckt sie in Büchsen, die man an die Sonne stellt, wodurch die Früchte nach Verlauf von 12 Stunden eine dunkelbraune Farbe annehmen. Diese Operation wird am folgenden Morgen von Neuem eingeleitet. Um indessen feinere Sorten zu erzielen, setzt man die Früchte 1 — 2 Monate lang der Wärme aus. Bei ungünstiger Witterung wendet man auch wohl künstliche Wärme an. Es hängt überhaupt von praktischen Erfahrungen ab, wie weit man die Frucht auf der Pflanze reifen und wie lange man sie trocknen lassen muss. Nach beendigtem Trocknen steckt man sie zu 50 Stück in eine Blechbüchse und bringt häufig in die Mitte des Bündels eine geringere Sorte als an den äusseren Umfang. Früher, so lange die spanischen Colonien unabhängig waren, brachte der Vanillehandel von Misantle jährlich mehr als 50.000 £ Sterling ein. Im Jahre

1844 trug er 2 Millionen £ Sterling in diesem Lande ein und hat bis 1846 jährlich um 1 Million £ Sterling zugenommen. Nach Schiede kommt die Vanille nicht blos in dem Lande Misantle, sondern auch in Papantle, Nautle und Colipe fort. (*Journ. de chim. médic.* 3. *Sér. T.* 3. *p.* 671—673.)

Kleinere Mittheilungen.

Anwendung der Gutta-percha zur Isolation elektrischer Apparate nach Faraday. Ein gut zubereitetes Stück Gutta-percha isolirt ebenso gut wie Schellack. Bei der Zähigkeit und Biegsamkeit der Substanz bietet sie vor dem Schellack viele Vortheile, da sie von Gefässen, die damit überzogen sind, nicht so abspringt, wie jenes. Griffe für Instrumente, die man bei Versuchen mit der Elektrisirmaschine isolirt erhalten muss, lassen sich sehr gut aus Gutta-percha herstellen und haben vor den gläsernen den Vortheil, dass sie nicht brechen. Dünne Guttaplatten eignen sich ganz vortrefflich als Unterlagen, um irgend einen Körper zu isoliren. Gutta-perchastabe von 1 Zoll Durchmesser haben schon eine hinreichende Festigkeit, um als isolirende Halter zu dienen. Ausgezeichnete Isolation bekommt man bei Goldblattelektrometern, wenn man deren Stöpsel aus Gutta verfertigt.

Ausser dieser Anwendung kann die Gutta zur Erregung negativer Elektricität dienen. Man braucht ein Stück Gutta nur auf Papier oder auf der Hand fortzuziehen, so hat sie so viel negative Elektricität, dass die Goldblätter des Elektrometers weiter als einen Zoll auseinander fahren. Man hat ganz dünne Platten von Gutta-percha. Zieht man Streifen davon durch die Finger, so sind sie so elektrisch, dass sie an der Hand haften und Papierschnitzeln anziehen. Diese Erscheinung ist der Art, dass man es versuchen muss, dicke Gutta-perchaplatten als Scheiben für Elektrisirmaschinen zur Erzeugung negativer Elektricität anzuwenden. Sehr gut eignet sich die Gutta-percha zu Elektrophoren und nach dem Principe der Leidner Flaschen construirten Apparaten.

Es ist indessen zu bemerken, dass die käufliche Gutta sich nicht gleich gut bewährt. Gut isolirende Gutta erscheint auf einer frischen Schnittfläche compact und harzähnlich. Diejenige, welche auf dem Schnitte weniger durchscheinend ist und mehr das Ansehen wie eine Masse, die durch Festwerden einer trüben Flüssigkeit entstand, hat, isolirt schlecht. Man wendet bis jetzt bei der Zubereitung der Gutta Wasserbäder und Wasserdampf an, vielleicht rührt die Verschiedenheit hinsichtlich dieses Verhaltens von der verschiedenen Behandlung hat. Alle schlecht isolirende Gutta wird aber gut isolirend, wenn sie längere Zeit bei höherer Temperatur getrocknet und oft und gut durchgeknetet wird. Gutta, die eine Stunde lang mit Wasser gekocht wurde, isolirte nachher ebenso gut wie vorher. Ein vier Tage lang gekochtes Stück isolirte anfangs schlechter, nach Verlauf von 12 Stunden aber ebenso gut als die beste Gutta. Legt man schlecht isolirende Stücke lange in warme Luft, so wird nur die Oberfläche gut isolirend, auf frischem Schnitte leitet sie. Erhitzt man gut oder schlecht isolirende Gutta auf 170—193°, so gehen beide viel Wasser aus, und der Rückstand, der die Eigenschaften unveränderter Gutta hat, isolirt sehr gut. (*Philosoph. Magaz. Journ, of Sc. vol.* 32. *p.* 165—167.)

Anwendung eines Destillationsproductes des Terpentins, von Louvet. Wenn man das gemeine Harz (von *Pinus maritima*) in einer eisernen Retorte

der trockenen Destillation unterwirft, so erhält man ausser dem trockenen Rückstande in der Retorte vorzugsweise zwei Producte, nämlich ein flüchtiges gelbes Oel und ein fettes dickes Oel. Das flüchtige Oel ist in den Fabriken unter dem Namen *Vive essence* bekannt, es ist sehr flüssig, gelb und hat einen durchdringenden Geruch. Es enthält Wasser, Essigsäure und Theer und hat bis jetzt keine Anwendung gefunden. Reinigt man es aber durch eine Rectification über gebranntem Kalk, so kann es bei Anwendung passender Lampen zur Erleuchtung der Wohnungen gebraucht werden. Die in England erfundenen und unter dem Namen Vestalampen bekannten Lampen, in welchen man das Terpentinöl ohne Rauch verbrennt, eignen sich sehr gut dazu, die oben genannte Vive essence zu verbrennen. Ausserdem kann diese Flüssigkeit auch wie das Terpentinöl in der Malerei gebraucht werden. Käme es darauf an, das Harz vorzugsweise auf diese Substanz zu bearbeiten, so würde es vortheilhaft sein, das Harz in Eisengefässe fallen zu lassen, die mit Koke gefüllt bis zum Rothglühen erhitzt wurden. Man erhält dann etwa 1/8 des Gewichtes vom Harze Vive essence. (*Comptes rend. T. XXVI. p.* 183—184.)

Nachträgliche Bemerkung zu dem Artikel: Ueber Tannin und Carbothialdin. S. 171 d. J. Die Untersuchung über Tannin ist von Rochleder, die über Carbothialdin gemeinschaftlich von Redtenbacher und v. Liebig angestellt. *D. R.*

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Pharmaceutisches Central Blatt.

12. April 1848. № 16.

Redaction: *Dr.* W. Knop.

Ueber einige Proteinkörper des Pflanzenreichs, v. J. P. Norton.

Der Verf. hat kürzlich (Centralbl. 1847, S. 466 und 481) eine Untersuchung des Hafers veröffentlicht und dabei einer im Hafer enthaltenen stickstoffhaltigen Substanz Erwähnung gethan. In der vorliegenden Abhandlung theilt derselbe weitere Versuche, namentlich vergleichende Bestimmungen der Eigenschaften und Zusammensetzung des Legumins aus Erbsen und aus Mandeln und der eben genannten stickstoffhaltigen Substanz des Hafers mit. Die Darstellung dieser Substanzen war folgende: Man rieb die zerkleinerten Samen mit Wasser ab, fügte nachher noch eine grosse Quantität Wasser dazu und liess das Ganze an einem kühlen Orte 12 bis 16 Stunden lang ruhig stehen. Die Flüssigkeit wurde zuerst durch Leinen, nachher mehrmals durch Papier filtrirt und dann mit Essigsäure gefällt. Den Niederschlag löste man in verdünntem Ammoniak bei gelinder Wärme (unter 60—70°) auf. Je niedriger die Temperatur und je verdünnter das Ammoniak ist, desto farbloser bleibt diese Lösung; sie nimmt bei steigender Temperatur und durch stärkeres Ammoniak eine immer mehr dunkle Farbe an. Die ammoniakalische Lösung wurde wieder filtrirt und mit Essigsäure gefällt. Die färbende Materie blieb stets bei dem Niederschlage und liess die Flüssigkeit über demselben farblos. Nach dieser Behandlung wurde der ausgewaschene Niederschlag so lange mit Alkohol und Aether ausgezogen, als diese Flüssigkeiten noch etwas lösten.

Das **Legumin** aus Erbsen wurde aus dem Mehle von einer gewöhnlichen grünen Erbsensorte dargestellt. Die **Proteinsubstanz** aus Mandeln wurde aus dem Mehle von stark ausgepressten

süssen Mandeln bereitet. Die Proteinsubstanz aus Hafer versuchte man zuerst aus Hafermehl zu gewinnen, doch schien dieselbe schon beim Trocknen der Körner, um sie von den Schalen zu befreien, gelitten zu haben. Man stellte sie zu den Versuchen aus zerriebenem gewöhnlichen Hafer dar.

Diese drei Substanzen haben zwar im Allgemeinen viel Uebereinstimmendes in ihren Eigenschaften, sind aber in einigen Puncten bestimmt verschieden. Das Legumin aus Erbsen löst sich gleich gut und in reichlicher Menge in kaltem und in heissem Wasser. Bei Zusatz von sehr verdünnter Salzsäure oder Essigsäure fällt es aus solcher Lösung sogleich in grossen Flocken nieder, ein Ueberschuss der Säuren löst die Substanz wieder auf. In Ammoniak löst sich das Legumin leicht. Aus einer Lösung in Wasser scheidet es sich bei blossem Kochen nicht aus, auch fällt beim Zusatze von neutralem oder basischem essigsauren Bleioxyd kein Niederschlag, die Lösung wird dadurch blos trübe.

Das Legumin aus Mandeln löst sich sehr leicht in heissem und kaltem Wasser. Ein einziger Tropfen Salzsäure oder Essigsäure schlägt eine grosse Menge Substanz aus seiner Lösung in Wasser nieder, die sich bei Zusatz von mehr Säure theilweise und bei Anwendung von Hitze ganz und gar wieder auflöst. Beim Kochen seiner Lösung fällt meistens sogleich ein reichlicher Niederschlag. In Ammoniak ist es löslich. Essigsaures und basisch essigsaures Bleioxyd erzeugen in der Lösung starke Niederschläge.

Die Proteinsubstanz des Hafers scheidet sich während des Kochens ihrer Lösung nicht aus. Nach dem Erkalten der gekochten Lösung setzt sich aber eine geringe Menge unlöslich gewordener Substanz ab. Verdünnte Salz- und Essigsäure fällt erst nach einiger Zeit einen sehr fein vertheilten Niederschlag, der sich kalt in mehr Säure theilweise, beim Erwärmen vollständig auflöst. In Ammoniak ist sie leicht löslich. Essigsaures und basisch essigsaures Bleioxyd erzeugen in der Lösung des Legumins aus Mandeln einen starken Niederschlag.

Für die Analysen wurden sämmtliche Substanzen wiederholt dargestellt. Die zu den nächstfolgenden Analysen verwandte Substanz ist Legumin aus Mandeln, es war, nachdem es in starkem Ammoniak gelöst gewesen, mit Weingeist und Aether ausgekocht. Beide Flüssigkeiten zogen nur wenig aus der Substanz aus. Sie war fast völlig weiss und liess sich ohne Schwierigkeiten zu einem feinen Pulver zerreiben. Man trocknete sie bei 130° im Oelbade und erhielt folgende Resultate:

	I.	II.	III.	Mittel.	Nach Abzug der Asche.
Kohlenstoff	50,38	50,49	—	50,42	50,50
Wasserstoff	6,63	6,50	—	6,55	6,56
Stickstoff	17,26	17,32	17,35	17,30	17,33
Sauerstoff	24,20	24,19	—	24,19	24,24
Schwefel	0,30	0,33	0,35	0,32	0,32
Phosphor	1,07	0,99	1,13	1,05	1,05
Asche	0,16	0,18	—	0,17	—
	100,00	100,00		100,00	100,00.

Bei einer zweiten Bereitung kochte man Legumin aus Mandeln vorher, ehe es in Ammoniak gelöst wurde, mit Alkohol und Aether aus. Es war stark gefärbt und vor dem Trocknen zähe, nach dem Trocknen gummiartig. Die Resultate der Analyse waren:

	I.	II.	Mittel.	Nach Abzug der Asche.
Kohlenstoff	50,79	—	50,790	50,970
Wasserstoff	6,62	—	6,620	6,635
Stickstoff	17,09	—	17,090	17,150
Sauerstoff	—	—	24,305	24,400
Schwefel	0,29	0,26	0,275	0,270
Phosphor	0,65	0,49	0,570	0,575
Asche	0,33	0,40	0,350	—
			100,000	100,000.

Bei einer dritten Bereitung des Legumins aus Mandeln wurde die Substanz blos aus ihrer ursprünglichen Lösung mit Essigsäure gefällt und mit Weingeist und Aether gekocht, sie wurde nicht nochmals in Ammoniak aufgelöst, wie die vorigen Proben. Sie war vollkommen weiss. Die Resultate der Analyse waren:

	I.	II.	Mittel.	Nach Abzug der Asche.
Kohlenstoff	48,88	48,99	48,890	49,16
Wasserstoff	6,39	6,56	6,475	6,51
Stickstoff	17,34	—	17,340	17,43
Sauerstoff	—	—	24,135	24,27
Schwefel	0,43	0,39	0,410	0,41
Phosphor	2,27	2,12	2,195	2,21
Asche	0,55	0,56	0,555	—
			100,000	99,99.

Die letzteren Analysen differiren in Kohlenstoff und Phosphor von den ersteren um ein nicht Unbedeutendes. Der Kohlenstoff hat sich vermindert, der Phosphorgehalt dagegen vergrössert. Es rührt dieses wahrscheinlich davon her, dass bei den ersteren Substanzen durch das Ammoniak eine Verunreinigung derselben entfernt wurde.

Das Legumin aus Erbsen, das zu den nächstfolgenden Analysen diente, war erst in Ammoniak aufgelöst gewesen, bevor es mit Weingeist und Aether ausgekocht wurde. Durch letztere Lösungsmittel wurde eine gelbliche fettige Substanz daraus ausgezogen. Das Legumin war fast weiss und gab bei der Analyse folgende Resultate:

	I.	II.	Mittel.	Nach Abzug der Asche.
Kohlenstoff	50,57	50,10	50,330	50,72
Wasserstoff	6,47	6,57	6,520	6,56
Stickstoff	15,60	15,69	15,645	15,77
Sauerstoff	23,52	23,84	23,680	23,87
Schwefel	0,72	0,80	0,760	0,77
Phosphor	2,43	2,16	2,295	2,31
Asche	0,69	0,84	0,770	—
	100,00	100,00	100,000	100,00.

Die zu den folgenden Analysen verwandte Substanz war erst mit Alkohol und Aether behandelt und dann in Ammoniak gelöst. Sie gab:

	I.	II.	Mittel.	Nach Abzug der Asche.
Kohlenstoff	49,97	49,93	49,950	50,57
Wasserstoff	6,78	6,84	6,810	6,90
Stickstoff	16,63	—	16,630	16,84
Sauerstoff	—	—	23,410	23,70
Schwefel	0,31	0,34	0,325	0,33
Phosphor	1,61	1,68	1,645	1,66
Asche	1,23	—	1,230	—
			100,000	100,00.

Die Proteinsubstanz aus Hafer, Avenin, wie sie von Johnston benannt ist, wurde in verschiedenen Proben jedesmal aus 5 Pfd. Hafer dargestellt, wobei stets nur so viel gewonnen wurde, als zu einer Analyse erforderlich ist. Sie konnte nicht farblos erhalten werden. So wie sie zuerst niedergeschlagen wird, hat sie eine braune Farbe. Alkohol und Aether lösen daraus eine weissliche Materie auf und färben sich stark. Die dadurch aufgelöste Masse verbrennt wie ein Fett. Von solchem Avenin ist die einzige Analyse:

	I.	Nach Abzug der Asche.
Kohlenstoff	51,97	52,36
Wasserstoff	6,80	6,85
Stickstoff	14,65	14,76
Sauerstoff	23,98	24,16
Schwefel	1,05	1,06
Phosphor	0.80	0,81
Asche	0,75	—
	100,00	100,00.

Die zu folgender Analyse verwandte Substanz war mit Hülfe von Ammoniak aus dem Hafer, der schon mit Wasser ausgezogen war, aufgelöst, mit Essigsäure gefällt, gewaschen und mit Alkohol und Aether gekocht, welche Flüssigkeiten eine bedeutende Menge einer fettigen Materie aufnahmen. Nach dieser Behandlung hatte die Substanz eine bräunlich weisse Farbe. Iod zeigte darin keine Spur von Stärke an. Die Analyse ergab:

	I.	Nach Abzug der Asche.
Kohlenstoff	52,81	53,270
Wasserstoff	6,88	6,940
Stickstoff	16,66	16,810
Sauerstoff	21,38	21,560
Schwefel	0,59	0,595
Phosphor	0,82	0.825
Asche	0,86	—
	100,00	100,000

Eine dritte Quantität, von derselben Bereitung wie die vorige,

wurde vor der Auflösung in Ammoniak mit Alkohol und Aether behandelt. Ihre Analyse ergab:

	I.	II.	Mittel.	Nach Abzug der Asche.
Kohlenstoff	51,21	51,54	51,375	51,82
Wasserstoff	6,74	6,87	6,805	6,86
Stickstoff	16,32	16,17	16.245	16,39
Sauerstoff	22,78	22,46	22,620	22,82
Schwefel	1,08	1,12	1,100	1,11
Phosphor	1,01	0,98	0,995	1,00
Asche	0,86	0,86	8,860	—
	100,00	100,00	100,000	100,00.

Eine geringe Menge Avenin wurde in Wasser, was 1 p. c. Kali enthielt, aufgelöst und eine Stunde lang bei 80° erhalten, dann 14 Tage lang unter öfterem Umschütteln an der Luft stehen gelassen. Der nun mit Essigsäure gefällte Niederschlag schwärzte beim Kochen seiner Auflösung in Kali zugesetztes Bleisalz nicht mehr.

Der Verf. zählt das Legumin der Erbsen und das Avenin zu den Proteinoxyden. Mulder nimmt in Folge seiner letzten Untersuchungen an, dass der Schwefel in den Proteinsubstanzen, im Eiweiss, Pferdehufe, Kuhhorn etc., als Sulfamid SNH_2 enthalten sei. Setzt man voraus, dass Phosphor und Schwefel, beide als Amidverbindungen, auch im Legumin der Erbsen und im Avenin enthalten sind, und zieht man die Elemente der beiden Amide von denen des Legumins und Avenins ab, so bleibt ein Rest, nach dessen Zusammensetzung die Substanz zur Classe der Proteinoxyde von Mulder zu stellen ist. Man vergleiche die folgenden Zahlen:

	Legumin aus Erbsen.	Nach Abzug von S u. P als SNH_2 u. PNH_2.		Avenin.	Nach Abzug von S u. P als SNH_2 u. PNH_2.	
Kohlenstoff	50,72	52,72	53,4	52,36	52,36	54,1
Wasserstoff	6,56	6,32	6,6	6,85	6,67	6,9
Stickstoff	15,77	14,14	14,9	14,76	13,54	14,0
Sauerstoff	23,87	23,87	25,1	24,16	24,16	25,0
Schwefel	0,77	—	—	1,06	—	—
Phosphor	2,31	—	—	0,80	—	—
	100,00	95,05	100,0	100,00	96,73	100,0.

(*Sillim. americ. Journ. vol. V. p.* 22—33.)

Untersuchung der Verbindungen einiger organischer Basen mit Schwefelcyan-, Ferridcyan- und Ferrocyanwasserstoffsäure, von C. Dollfus.

Der Verf. hat zur Ermittelung der Atomgewichte mehrerer organ. Basen ihre Verbindungen mit Schwefelcyan-, Ferridcyan- und Ferrocyanwasserstoffsäure untersucht. Den Gehalt an Schwefelblausäure kann man in solchen Verbindungen nach Erfahrungen, welche Will bei der Untersuchung des schwefelblausauren Sinapins (des sogen. Sinapins

oder Sulfosinapins) machte, sehr genau bestimmen. Zu dem Ende wird eine gewogene Menge der Verbindung in Wasser, das mit etwas Salpetersäure schwach angesäuert ist, aufgelöst und mit salpeters. Silberoxyd gefällt. Das entstehende Schwefelcyansilber ist in der Salpetersäure völlig unlöslich, und kann somit genau bestimmt werden. Was die Verbindungen der Ferro- und Ferridcyanwasserstoffsäure mit organischen Basen betrifft, so sind bis jetzt noch keine analytischen Untersuchungen darüber angestellt.

I. Verbindungen organischer Basen mit Schwefelblausäure. Man erhält diese Classe von Salzen durch Sättigen der in Weingeist gelösten Basen mit nicht zu verdünnter Schwefelblausäure. Sind die entstehenden Salze nicht so schwer löslich, dass sie bald auskrystallisiren, so lässt man die Lösung über Schwefelsäure verdunsten. Einige der schwerlöslichen Verbindungen kann man direct durch Wechselzersetzung der salzsauren, salpetersauren oder schwefelsauren organischen Base mit Schwefelcyankalium darstellen. Bei manchen aber, z. B. dem schwefelblausauren Codein, erhält man auf solchem Wege kalihaltige Verbindungen, vielleicht Doppelsalze von dem organischen Salze mit Cyankalium.

Schwefelblausaures Morphin, C_{34} H_{18} NO_6, C_2 NS_2 H + HO (bei 90° getrocknet), bildet kleine wasserhelle glänzende Nadeln, die bei 100° schmelzen. 0.2234 Grm. der bei 90° getrockneten Verbindung lieferten 0,1044 Grm. Schwefelcyansilber. Die Elementaranalyse ergab 60,66 Kohlenstoff, 5,80 Wasserstoff. Die Berechnung nach der oben gegebenen Formel erfordert 60,84 Kohlenstoff und 5,63 Wasserstoff. Aus dem gefundenen Schwefelcyansilber berechnet sich das Atom der Verbindung (H = 1) zu 355, das des Morphins zu 296. Legt man dieses Atomgewicht und die vorhandenen Analysen des Morphins zu Grunde, so gelangt man zu der Zusammensetzung:

Morphin } Wasser }	83,40	1 = 284	1 = 9	} 83,24
Schwefelblausäure	16,60	1 = 59		16,76
	100,00	252		100,00.

Die Formel des Morphins ist dieser Verbindung zufolge C_{34} H_{18} NO_6. Die danach berechneten Procente stimmen, wenn auch in den älteren Analysen das Atom C = 6 gesetzt wird, was in folgender Uebersicht geschehen ist, sehr gut mit den Resultaten der Analysen von verschiedenen Chemikern überein.

	Liebig		Regnault		Will	Laurent		berechnet
C	71,29	71,30	71,89	71,43	71,40	71,73	71.59	71,82
H	6,33	6,34	6,86	6,84	6,72	6,59	6,63	6,33

Der Verf. verwirft daher die Formeln des Morphins, die mehr als 34 At. Kohlenstoff enthalten. Nach der Formel Laurent's C_{35} H_{19} NO_6 hätte die schwefelblausaure Verbindung 5,95 Wasserstoff geben müssen, während der Verf. nur 5,80 p. c. erhielt.

Schwefelblausaures Codein, $C_{34}\ H_{19}\ NO_5$, $C_2\ NS_2 + HO$ (bei 90° getrocknet), erhält man auf dem oben angegebenen Wege in wasserhellen, bei 100° schmelzbaren Nadeln. 0,2515 Grm. gaben 0,1179 Grm. Schwefelcyansilber, woraus man ihr Atom = 353 findet. Die Analyse ergab ferner 62,30 p. c. Kohlenstoff und 6,13 p. c. Wasserstoff. In Verbindung mit den vorhandenen Analysen des reinen Codeins führen diese Zahlen zu folgender Zusammensetzung des schwefelblausauren Salzes:

Codein } Wasser }	83,32	1 = 277 } 1 = 9 }	82,95
Schwefelblausäure	16,68	1 = 59	17,05
	100,00	345	100,00.

Hieraus ergiebt sich für das reine Codein die Formel $C_{34}\ H_{19}\ NO_5$. Berechnet man die Resultate der bisher angestellten Analysen nach dem Kohlenstoffatom = 6, so findet man wie beim Morphin Uebereinstimmung mit den procentischen Zahlen dieser Formel.

	Regnault		Will	Gregory	berechnet
C	73,32	72,96	73,15	73,14	73,64
H	7,23	7,19	7,25	7,23	6,86
N	4,89	—	—	4,83	5,05

Die Formel $C_{34}\ H_{20}\ NO_5$ erfordert 73,38 p. c. Kohle und 7,19 p. c. Wasserstoff. Diese Zahlen liegen den angeführten analytischen Resultaten ebenfalls sehr nahe. Nach dieser Formel hätte aber das schwefelblausaure Codein 6,36 p. c. Wasserstoff liefern müssen, während es nur 6,13 p. c. gab.

Schwefelblausaures Brucin, $C_{46}\ H_{26}\ N_2\ O_8 + C_2\ NS_2\ H$, ist ziemlich leicht löslich. Es krystallisirt aus seiner Lösung in wasserhellen Blättchen, die wasserfrei sind und bei 100° nicht schmelzen. 0,7364 Grm. lieferten 0,2674 Grm. Schwefelcyansilber. Es berechnet sich hieraus das Atomgewicht der Verbindung zu 457 und das des reinen Brucins zu 398. Die Verbrennung ergab ferner 63,23 Kohlenstoff und 6,13 Wasserstoff. Hiernach ist die Zusammensetzung des Salzes:

Brucin	87,10	1 = 394	86,98
Schwefelblausäure	12,90	1 = 59	13,02
	100,00	453	100,00

Diese Zusammensetzung erfordert 63,57 p. c. Kohlenstoff und 5,96 p. c. Wasserstoff. Die Formel des Brucins bestimmt sich aus dem schwefelblausauren Salze also zu $C_{46}\ H_{26}\ N_2\ O_8$. Damit stimmen auch die vorhandenen Analysen, wenn der Kohlenstoff der älteren nach dem Atom C = 6 corrigirt wird.

	Liebig	Regnault		Ettling und Varrentrapp		berechnet
C	69,58	70,00	70,15	70,00	—	70,00
H	6,66	6,88	6,67	6,75	—	6,64
N	—	7,09	7,05	—	7,24	7,10

Das wasserhaltige Brucin hat demnach die Formel $C_{46}\ H_{26}\ NO_8$

+ 7 HO. Diese Formel erfordert 13,78 p. c. Wasser, die gefundene Menge betrug 14,3 p. c. Das Bruciuplatinchlorid ist C_{46} H_{26} N_2 O_8 + ClH + Pt Cl_2. Die Rechnung nach dieser Formel erfordert 16,43 p. c. Platin. Varrentrapp und Will fanden 16,46; 16,59; 16,52; 16,50 p. c.

Schwefelblausaures Strychnin, C_{44} H_{24} N_2 O_4 + C_2 NS_2 H, ist im Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt in wasserhellen Nadeln. 0,2904 des Salzes gaben 0,1181 Schwefelcyansilber. Hieraus findet man das Atomgewicht der Verbindung zu 408 und das des Strychnins zu 349. Bei 100° getrocknet lieferte das Salz bei der Verbrennung 67,70 p. c. Kohlenstoff und 6,39 Wasserstoff, welche Zahlen zu folgender Zusammensetzung führen:

Strychnin	85,55	1 —	348	85,50
Schwefelblausäure	14,45	1 —	59	14,50
	100,00		407	100,00.

Dieses Verhältniss der näheren Bestandtheile erfordert 67,81 p. c. Kohlenstoff und 6,14 p. c. Wasserstoff. Hiernach hat das reine Strychnin die Formel C_{44} H_{24} N_2 O_4. Unter den vorhandenen Analysen stimmt die von Gerhardt, der auch zu derselben Formel gelangte, am genauesten mit der Berechnung nach dieser Formel. In folgender Uebersicht sind alle Zahlen nach dem Atom C = 6 corrigirt.

	Liebig	Regnault		Gerhardt	berechnet
C	75,25	74,97	74,60	75,8	75,85
H	6,70	6,69	6,86	6,9	6,80
N	—	8,43	8,46	8,0	8,00

Schwefelblausaures Cinchonin, C_{38} H_{22} N_2 O_2 + C_2 NS_2 H, krystallisirt in wasserhellen, glänzenden Nadeln, die kein Wasser enthalten. 0,5303 Grm. geben bei 100° getrocknet 0,2533 Grm. Schwefelcyansilber. Man erhält hieraus das Atom der Verbindung = 348 und das des Cinchonins = 289. Die Verbrennung ergab 67,86 Kohlenstoff und 6,63 Wasserstoff. Die Zusammensetzung ist nach diesen Zahlen:

Cinchonin	83,03	1 —	294	83,29
Schwefelblausäure	16,97	1 —	59	16,71
	100,00		353	100,00.

Dieses Verhältniss erfordert 67,9 Kohlenstoff und 6,5 Wasserstoff. Laurent hat gezeigt, dass die sich hieraus ergehende Formel des Cinchonins C_{38} H_{22} N_2 O_2 in den Salzen dieser Base die grösste Uebereinstimmung mit den gefundenen Zahlen zeigt. Diese Formel entspricht auch den in Folgendem beschriebenen ferrocyanwasserstoffsauren Verbindungen am besten.

II. Verbindungen organ. Basen mit Ferro- und Ferridcyanwasserstoffsäure. Mischt man eine Alkohollösung reiner Ferrocyanwasserstoffsäure, die man nach Posselt's Methode (Centralbl. 1842, S. 570) darstellt, mit den alkoholischen Lösungen

der Basen, so erhält man constante Verbindungen. Chinin und Cinchonin, deren Salze dieser Art bis jetzt allein vom Verf. näher studirt wurden, geben orangegelbe oder citrongelbe krystallinische Niederschläge, die in Alkohol sehr schwer löslich sind. Codein giebt zuerst eine weisse, im Ueberschusse der Säure lösliche Fällung. Aus solcher Lösung krystallisirt die Verbindung nach längerer Zeit in kleinen weissen Nadeln. Veratrin, Morphin und Brucin verhalten sich ähnlich. Diese letzteren Verbindungen sind indessen so leicht zersetzbar, dass man sie nicht umkrystallisiren kann. Beim Erhitzen zersetzen sie sich leicht, sowohl trocken als in Auflösung, verlieren dabei Blausäure und scheiden weisses, sich sogleich bläuendes Eisencyanür ab. Die trockenen Verbindungen hinterlassen beim Glühen reines Eisenoxyd. Ihre wässrigen Lösungeu geben die Reactionen der Ferrocyanwasserstoffsäure.

Mischt man die wässrige Lösung salzsaurer organischer Basen mit der gleichfalls wässrigen von Ferridcyankalium, so erhält man meistens Verbindungen der Ferridcyanwasserstoffsäure mit jenen Basen. Salzsaures Chinin giebt einen hellgelben, durch Schütteln später krystallinisch werdenden Niederschlag, der musivgoldähnliche Blättchen bildet. Diese Salze sind schwerlöslich. Bei ihrer Darstellung dürfen die Lösungen beiderseits nicht zu verdünnt sein. Cinchonin giebt einen gelben, nadelförmige Krystalle bildenden Niederschlag. Brucin, Morphin und Codein bilden erst nach einiger Zeit krystallinische Verbindungen, die sich noch leichter zersetzen als die entsprechenden ferrocyanwasserstoffsauren Basen.

Ferrocyanwasserstoffsaures Cinchonin, C_{19} H_{11} NO + Cfy H_2 + 2 HO (über Schwefels. getr.), oder das Doppelte dieses Ausdrucks. Bei der Analyse erhielt man die folgenden Zahlen:

C	54,90	25 = 150	54,94
H	6,10	15 = 15	5,49
N	—	4 = 56	—
O	—	3 = 24	—
Fe	10,30	1 = 28	10,25
		273	

Ferridcyanwasserstoffsaures Cinchonin, C_{38} H_{22} N_2 O_2 + Cfy_2 H_3 + 4 HO (bei 100° getrocknet), bildet citrongelbe, harte, spiessige Krystalle. Hat man die Krystalle bei niedriger Temperatur getrocknet, so erleiden sie bei 100° keine Veränderung. Ihre Auflösung zeigt gegen Eisenoxyd- und -oxydulsalze alle Eigenschaften der Ferridcyanwasserstoffsäure. Man erhielt bei der Analyse:

C	55,22	50 = 300	55,04
H	5,70	29 = 29	5,30
N	—	8 = 112	—
O	—	6 = 48	—
Fe	10,34	2 = 56	10,27
		545	

Demnach wäre der ganze Unterschied zwischen ferridcyanwasserstoffsaurem und ferrocyanwasserstoffsaurem Cinchonin der, dass ersteres auf 50 At. Kohlenstoff ein At. Wasserstoff weniger enthält als das letztere.

Ferrocyanwasserstoffsaures Chinin, C_{20} H_{12} NO_2 + Cfy H_2 + 3 HO, ist dem entsprechenden Cinchoninsalze ganz ähnlich. Man fand bei der Analyse:

Kohlenstoff	52,9	26 —	52,5
Wasserstoff	3,0	17 —	5,7
Stickstoff	—	4 —	—
Sauerstoff	—	5 —	—
Eisen	9,1	1 —	9,4
		297	

Ferridcyanwasserstoffsaures Chinin, 2 (C_{20} H_{12} NO_2) + 2 Cfy + H_3 + 3 HO, bildet musivgoldähnliche Blättchen, wenn es aus conc. kalter, etwas saurer Lösung von salzsaurem Chinin durch conc. Ferridcyankaliumlösung gefällt wird. Bei 100° verliert es nichts an Gewicht, löst sich leicht in Wasser und zersetzt sich beim Verdunsten seiner Lösung. Es enthält auf 52 At. Kohle ein At. Wasserstoff weniger, übrigens dieselbe Anzahl der Elemente, wie das ferrocyanwasserstoffsaure Chinin. Die Analyse der bei 100°. getrockneten Substanz ist:

C	54,60	52 —	312	55,1
H	5,46	30 —	30	5,3
N	—	8 —	112	—
O	—	7 —	56	—
Fe	9,86	2 —	56	9,9
			566	

In Folgendem sind die von Dollfus berechneten Formeln nochmals zusammengestellt:

	Morphin C_{31} H_{18} NO_6	Brucin C_{46} H_{26} N_2 O_8
	Codein C_{31} H_{19} NO_5	Strychnin C_{44} H_{24} N_2 O_4
od. vielleicht	Morphin C_{31} H_{19} NO_6	Cinchonin C_{38} H_{22} N_2 O_2
	Codein C_{34} H_{20} NO_5	Chinin C_{20} H_{12} NO_4

Hierbei ist zu bemerken, dass der Verf. bis jetzt keine schwefelblausaure Verbindung vom Chinin erhalten konnte, die sich zur Analyse eignete. Eine solche Verbindung mit Cinchonin ist oben angeführt. Mit Ferrocyanwasserstoffsäure wurden zwar Verbindungen mit Chinin und Cinchonin erhalten, doch hält der Verf. die Analysen derselben nicht für entscheidend, da jene zu leicht veränderlich sind. Die obige Formel des Cinchonins ist vorzugsweise aus der schwefelblausauren Verbindung bestimmt. Die des Chinins von Laurent, C_{38} H_{22} N_2 O_4, würde die oben berechnete Formel des ferrocyanwasserstoffsauren Chinins in C_{38} H_{22} N_2 O_3 + Cfy_2 H_4 + 4 HO umändern. Sie verlangt 53,4 Kohle, 5,3 Wasserstoff und 9,9 Eisen. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV. S.* 212—229.)

Ueber die Reinigung des Weinsteins vom Kalk, von Mohr.

Das von der neuen preuss. Pharmakopöe vorgeschriebene Verfahren, den gepulverten Weinstein mit seinem gleichen Gewichte destillirten Wassers und einem Zehntel seines Gewichtes roher Salzsäure auszuziehen, auszuwaschen und zu trocknen, ist im Allgemeinen ganz zweckmässig, doch kann man beim Auswaschen viel Zeit und Weinstein sparen, wenn man sich dabei der Deckungsmethode wie beim Meliszucker bedient. Man bringt den nassen Weinsteinbrei in thönerne Zuckerhutformen, die unten mit Baumwolle verstopft sind, ebnet seine obere Fläche und legt eine runde, mit aufgeworfenen Rändern versehene Scheibe von schlecht filtrirendem Papier darüber, auf welche man das verdrängende Wasser giesst. Ist der obere Deckel gut filtrirendes Papier oder Zeug, so fliesst das Wasser zu schnell hindurch und frisst sich hohle Canäle in den Weinstein, wodurch man viel Weinstein verliert, bevor die ganze Masse desselben ausgewaschen ist. Noch mehr verliert man beim Auswaschen des Weinsteins auf Spitzbeuteln, weil hier das aufgegossene Wasser oberhalb des Niederschlags seitlich die Wände des Spitzbeutels durchdringt und an der schon ausgewaschenen Masse des Spitzbeutels herunterfliesst, auf welche es fortwährend auflösend wirkt. Desselben Vorganges wegen darf man den Weinstein, wenn man ihn auf Trichtern auswaschen will, nicht auf Filter bringen, man verstopft vielmehr die Trichteröffnung mit einem kleinen Filter und bringt nun den Weinsteinbrei auf den blossen Trichter. Auf solche Weise erhielt der Verf. bei einem mit 10 Unzen Weinsteinpulver angestellten Versuche 9 Unzen reinen trocknen Weinstein. Die ganze Waschflüssigkeit wog 16 Unzen und reagirte stark auf Kalk. In der Asche des Weinsteins liess sich keine Spur Kalk nachweisen.

Von solchem reinen Weinsteine löste 1 Unze Salzsäure von 1,115 spec. Gew. bei mittlerer Temperatur 55 Gran auf, wobei eine Abkühlung von 1,9° stattfand. Beim Erhitzen bis zum Sieden löste sich 1 Unz. 1 Drachm. 21 Gr. Weinstein auf. Die beim Kochen entweichenden Wasserdämpfe liess man eine mit Silberlösung bestrichene Glasplatte treffen, wobei es sich zeigte, dass sie keine Spur von Salzsäure enthielten. Der Weinstein war daher zersetzt, indem die Salzsäure vom Kali gebunden wurde. Die Löslichkeit des Weinsteins in der concentrirten kalten Salzsäure liess sich nicht genau bestimmen, weil das sich bildende Chlorkalium, während das weinsaure Kali sich löst, schon ausgeschieden wird, indem es in der conc. Säure schwer löslich ist. Beim Erwärmen löste sich sehr viel Weinstein; eine Unze Salzsäure, die nach und nach bis zum Sieden erhitzt wurde, blieb erst dann auch siedend trübe, als bereits 1½ Unze 2 Scrup. Weinstein darin gelöst waren. Nachdem diese Lösung 24 Stunden lang gestanden, hatte sich eine aus Weinstein und Chlorkalium bestehende Kruste von Krystallen ausgeschieden. Beim Erhitzen zersetzt also die Salzsäure den Weinstein, beim Erkalten aber treibt die Weinsäure die Salzsäure grossentheils wieder aus, ein Theil derselben, der dem gebildeten

Chlorkalium entspricht, bleibt frei in Lösung und bewirkt beim Einkochen der Flüssigkeit, dass sie zähe wird.

Reiner weinsaurer Kalk löst sich in 6265 Theilen kalten Wassers. Heisses Wasser löst beträchtlich mehr davon auf, ein Theil Salz erfordert 352 Th. siedendes Wasser, und scheidet sich aus solcher Lösung beim Erkalten krystallinisch aus. In einer gesättigten Lösung von *Tartarus natronatus* löst sich bei Siedehitze viel weniger weinsaurer Kalk, als in heissem Wasser. Die kalt gesättigte Lösung jenes Salzes nimmt nur Spuren von weinsaurem Kalk auf.

Aus diesem Verhalten des weinsauren Kalkes ergiebt sich, dass die immerhin mit Unkosten verbundene Reinigung des Weinsteins bei der Darstellung von *Tartarus natronatus* und von *Kali tartaricum* nicht nöthig ist. Der weinsaure Kalk scheidet sich schon während der Sättigung des Weinsteins aus und macht die Lauge des Doppelsalzes schon bei Siedehitze trübe. Man verhütet dabei die Gegenwart von freiem Weinstein, der sonst bei der Krystallisation des Salzes mit auskrystallisirt und die Krystalle des *Tartarus natronatus* trübe macht. Besser ist es, eine geringe Menge vom kohlens. Salze überschüssig zu lassen. Man kann mit Hülfe von rohem kalkhaltigen Weinstein jene beiden Salze sehr wohl frei von weinsaurem Kalk darstellen, man darf nur die zur Krystallisation zu befördernden Laugen nicht zu stark eindampfen, weil die daraus anschiessenden Krystalle sonst durch pulverförmig ausgeschiedenen weinsauren Kalk verunreinigt werden. Gut ist es, die Laugen überhaupt erst einige Tage stehen zu lassen, damit die Ausscheidung des weinsauren Kalkes vollständig sei.

Die Mutterlaugen von *Tartarus natronatus, boraxatus* und *Kali tartaricum* kann man auf verschiedene Weise zu Gute machen. Durch Salzsäure kann man daraus Weinstein fällen. Aus der neutral gemachten Flüssigkeit kann durch Zusatz von Chlorcalcium weinsaurer Kalk gefällt werden, den man sammelt, bis man so viel hat, dass es sich einer Bearbeitung auf rohe Weinsäure, durch Zerlegen des Kalksalzes mittels Schwefelsäure, lohnt. (*Arch. d. Pharm.* 2 *R. Bd. LIII. S.* 161.)

Ueber die anomale specifische Wärme gewisser Legirungen und deren freiwillige Erwärmung beim Erstarren, von C. Person.

Regnault hat bei denjenigen Metallen, die ungefähr bei 100° schmelzen, eine bedeutend grössere spec. Wärme gefunden, als dem Mittel der spec. Wärmen der einzelnen Metalle entspricht. Diese Anomalien verschwinden nach früher vom Verf. angestellten Versuchen bei Legirungen von niederen Schmelzpuncten. Zugleich machte der Verf. die Bemerkung, dass der Wärmeüberschuss, der sich bei der d'Arcet'schen Legirung in der Nähe ihres Schmelzpunctes zeigt, durch das Freiwerden einer neuen Art latenter Wärme bedingt sein

müsse, was aus der Beschreibung des folgenden Versuchs näher hervorgeht. Es wurde ein Glaskügelchen, das mit der D'ARCET'schen Legirung von 94° Schmelzpunct gefüllt war, so isolirt, dass man das Erkalten der Legirung beobachten konnte. Zu dem Ende tauchte in die Legirung ein Thermometer, dessen Gang man mit Hülfe eines Fernrohrs und eines Chronographs verfolgte. Enthielt das Kügelchen z. B. 150 Grm. der D'ARCET'schen Legirung, so brauchte das Thermometer, das, während die Legirung flüssig war und etwa 130° Temperatur hatte, fünf bis sechs Secunden brauchte, um einen Grad zu fallen, nun mehr als vierhundert Secunden, um die beiden Grade von 96—94° zu durchfallen. Es hat dieses einfach darin seinen Grund, dass die latente Wärme während dieser Zeit entweicht. Nach vollendeter Erstarrung sinkt das Thermometer regelmässig bis gegen 57°, um einen Grad in 10—12 Secunden. Nun aber bleibt es auf einmal stehen, oder steigt auch wohl um 1—2°, wobei sich die Metallmasse noch bedeutend ausdehnt, so dass das Glaskügelchen berstet und das Thermometer innerhalb lose steht. Es muss hier also eine Veränderung in der Constitution der Masse vor sich gehen, wobei Wärme frei wird, denn das Thermometer bleibt zwischen den Temperaturen 58° und 56° wohl vierhundert Secunden lang stehen, während es zu Anfange 1° in 10—12 Secunden fiel.

Wenn man die Legirung, nachdem sie geschmolzen ist, durch Eintauchen in Wasser plötzlich erkältet und, sobald man sie anfassen kann, aus dem Wasser herausnimmt, so erhitzt sie sich nach einigen Augenblicken wieder so weit, dass man sie nicht mehr halten kann. Hier widersetzt sich die plötzliche Erkaltung der Constitutionsänderung, es tritt dann aber ein Moment ein, wo die Disposition der Molecüle mit der niedrigen Temperatur nicht mehr verträglich ist, wo dann eine neue Anordnung derselben erfolgt. Weil diese verspätet ist, tritt sie nun um so heftiger ein, so dass nicht blos ein sehr langsames Erkalten, sondern ein Erwärmen bis auf 70° stattfinden kann.

Der Verf. schliesst hiernach, dass der Wärmeüberschuss, den die Legirungen entlassen, wenn sie nahe bis zu ihrem Schmelzpuncte erhitzt werden, nicht aus der latenten Schmelzwärme entspringe, und auch nicht als blosse spec. Wärme betrachtet werden könne. Er rühre vorzugsweise von einer Constitutionsänderung her, die unterhalb des Schmelzpunctes und in einer vollkommen erstarrten Legirung eintreten kann. (*Poggend. Ann. Bd. LXXIII. S.* 472—475.)

Ueber die Zusammensetzung einiger französischer Vitriole, von J. LEFORT.

Der Bedarf an einigen Vitriolen, namentlich in der Färberei, hat im Handel besondere Benennungen gewisser Mischungen hervorgerufen, die man auch in Frankreich gewöhnlich in zwei Sorten bringt. Man unterscheidet Salzburger und Cyprischen Vitriol. Der

erstere enthält Eisen und Kupfer, der andere Kupfer, Eisen und Zink. Die Analysen des Verf. bestätigen, dass beide Sorten Salze sind, die der Magnesiareihe angehören und durch die allgemeine Formel $MO\ SO_3 + 3\ (MO,\ SO_3) + 28\ HO$ ausgedrückt werden können.

Der Salzburger Vitriol wird in Frankreich zu Paris, Vienne (in der Dauphiné) und zu Bouxviller fabricirt. Seine Zusammensetzung ist je nach der Fabrik verschieden und man schätzt ihn nach seinem grösseren Kupfergehalte. Er erhält danach die Bezeichnungen: Vitriol zu 1 Aigle, der den niedrigsten Kupfergehalt hat, 2 Aigle und 3 Aigle, welcher letztere der kupferreichste ist. Meistens stellt man diese Vitriole durch Rösten von Schwefel- und Kupferkiesen oder durch Oxydation von Eisen und Kupfer und Behandlung der Oxyde mit Schwefelsäure her. Die Pariser Fabrikate sind daher meistens blosse Gemenge von schwefelsaurem Eisenoxydul und Kupferoxyd. Der Vitriol von Bouxviller dagegen hat eine vollkommen bestimmte Zusammensetzung und eine besondere Krystallform. Wiederholte Analysen des letzteren führen nämlich sämmtlich zu der Formel $CuO\ SO_3 + 3\ (FeO\ SO_3) + 28\ HO$. Man kann dieses Salz, indem man seine Bestandtheile in den der Formel entsprechenden Verhältnissen zusammenbringt, leicht herstellen. Es bildet grosse vierseitige Prismen mit schiefer Endfläche und hat eine grünlichblaue Farbe.

Cyprischer Vitriol wird in Frankreich aus den zinkhaltigen Kupfererzen der Gruben zu Chessy bei Lyon gewonnen. Er krystallisirt in schief rhomboïdischen Prismen, die eine bedeutende Grösse und hellblaue Farbe haben. Alle Analysen dieses Vitriols führen zu der Formel $CuO\ SO_3 + 3\ (ZnO\ SO_3) + 28\ HO$. Er kann aus Flüssigkeiten, die ein Aeq. schwefelsaures Kupferoxyd und 3 Aeq. schwefelsaures Zinkoxyd oder auch gleiche Aeq. beider Salze enthalten, gewonnen werden. Dampft man solche Lösungen der beiden Salze ein, so schiessen zuerst Krystalle von unreinem schwefelsaurem Kupferoxyd an. Dampft man aber die Mutterlauge weiter ein, so erhält man ein Doppelsalz, das dieselbe Zusammensetzung wie der käufliche Cyprische Vitriol hat. In allen diesen Doppelsalzen von Vitriolen ist jedes At. von schwefelsaurem Eisenoxydul, Kupferoxyd und Zinkoxyd von 7 At. Krystallwasser begleitet. Der Verf. schliesst hieraus, dass die Salze der Magnesiareihe wahrscheinlich alle 7 At. Wasser enthalten, und dass daher diejenigen, bei welchen man 5 oder 6 At. Wasser findet, niedere Stufen der Wässerung bilden, indem zu deren Uebergang in Salze zu 7 At. Wasser besondere Umstände erforderlich sein mögen, sowie dieses hier in der Verbindung eines Salzes der Magnesiareihe mit einem zweiten bedingt sein kann. (*Comptes rend. T. XVI. p.* 185—187.)

Kleinere Mittheilungen.

Sauerstoffgehalt der Luft zu Paris und Versailles während des Monates Januar 1846, nach Regnault. Der Verfasser hat mit Hülfe eines verbesserten Apparates eine Reihe von Sauerstoffbestimmungen der atmosphärischen Luft gemacht. Die folgende erste Versuchsreihe ist zu Paris angestellt.

Jan.	Sauerstoffgeh.	Jan.	Sauerstoffgeh.	Jan.	Sauerstoffgeh.	Jan.	Sauerstoffgeh.
1.	20,913	11.	20,957	18.	20,961	25.	20,939
3.	20.934	12.	20,963	19.	20,970	26.	20,936
4.	20,929	13.	20,970	20.	20,988	27.	20,915
6.	20,901	14.	20,952	21.	20,986	28.	20,970
7.	20,943	15.	20,957	22.	20,968	29.	20,973
8.	20,956	16.	20,948	23.	20,968	30.	20,958
9.	20,981	17.	20,975	24.	20,892	31.	20,893
10.	20,948						

Die zu folgenden Bestimmungen verwandten Luftproben wurden von Hoegnens und Benigny zu Versailles am 15. Jan. von 3 zu 3 Stunden eingeschlossen. Der Sauerstoffgehalt dieser Proben war nach Regnault:

Am 15. Jan.:

Zeit in Stunden	0 St.	3 St.	6 St.	9 St.	12 St.	15 St.	18 St.	21 St.
Sauerstoffgehalt	20,992	20,948	20,952	20,981	20,936	20,998	20,954	20,887

(*Comptes rend. T. XXVI. p.* 156.)

Beobachtungen über einige Erscheinungen der Vegetation, von Prasoz. Der Verf. hat seit 1838 einige Versuche mit künstlichen Düngern angestellt, die im Allgemeinen mit mehreren der in neuester Zeit angestellten gleiche Resultate gegeben haben, indem es sich herausstellte, dass bei allzugrosser Löslichkeit oder überhaupt bei zu grosser Menge von düngenden Substanzen, deren vortheilhafte Einwirkung, wenn sie den Pflanzen in geringen Mengen dargeboten werden, nicht mehr bezweifelt werden kann, ungünstige Resultate erhalten werden. Schwerlösliche Substanzen dagegen und zweckmässige Form derselben hatten unter Umständen unvermuthet günstigen Erfolg. Blumen, namentlich Dahlien, gediehen auf einem Boden, der mit einem aus dem erschöpften Kalk von Lohgerbereien, Asche, Aschenrückständen, Dammerde und Ochsenblut gemischten Dünger versehen war, so auffallend, dass man einen entschiedenen Einfluss desselben auf die Vegetation nicht bezweifeln kann. Häufig wurden auf solchem Boden neue Varietäten erhalten. Hortensien, deren Boden einen Dünger aus 3 Theilen Beinschwarz 1,5 Thl. käuflicher Salpetersäure und 0,5 Thl. phosphorsaurem Kali erhielt, eilten anderen, zur Vergleichung in Heideerde gezogen, im Verlaufe einiger Jahre auf das Auffallendste voraus. Ein 1842 gepflanzter Weinstock, an dessen Grund in einiger Entfernung von den Wurzeln zwei Jahre später 0,5 Kilogr. kiesels. Kali, 1,5 Kilogr. phosphors. Kalkkali, gemengt mit einem gleichen Gew. trocknem Blut und Gänseexcrementen gebracht wurde, zeigte im Jahre 1845 entschieden grössere Fortschritte der Entwickelung als ein zweiter Stock von gleichem Alter, der diesen Dünger nicht erhielt. Auch Zucker, Gummi und viele Salze fand der Verf. unter gewissen Bedingungen vortheilhaft auf die Vegetation wirkend. (*Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. LXV. S.* 126 — 130.)

Medjidit und Liebigit, zwei neue Minerale, nach L. Smith. Der Verf. fand auf Stücken von Pechblende zwei neue Minerale. Das eine, der Medjidit,

ist ein Doppelsalz von schwefelsaurem Kalk mit schwefelsaurem Uranoxyd, $U_2\ O_3\ SO_3 + CaO\ SO_3$, HO. Das andere, der Liebigit, ist kohlens. Uranoxyd mit kohlens. Kalk $U_2\ O_3$, $CO_2 + CaO$, $CO_2 + 20\ HO$. (*Comptes rend. T. XXVI. p.* 184.)

Ueber *Rad. Angelicae* von J. Baslin. Man findet in allen pharmaceut. Werken die Angabe, dass die Engelwurzel von *Angelica officinalis* Hoffm. — *Angelica Archangelica* Linn. abstamme. Diese Pflanze gehört den Alpen der nördlichen Welt an und liefert eine Wurzel, welche von den Lappländern gekaut wird. Auch findet man sie noch zuweilen in schwedischen Apotheken. Diese Wurzel hat mit der ächten Angelica wenig Aehnlichkeit. Ihre Hauptwurzel ist viel länger und theilt sich in wenige (3—6) dicke, divergirende Wurzeläste. Das Innere ist schwammiger, Geruch und Geschmack sind schwächer. Auch ist die Pflanze von derjenigen verschieden, die die wahre Engelwurzel liefert, wie schon vor mehreren Jahren Fries gezeigt hat. Letztere nannte derselbe *Archangelica sativa*, sie ist identisch mit *Angelica Archangelica variet. sativa* Linn. und *Angel. sativa* Miller, was in der Pharmac. suecica 1845 angezeigt ist. Es ist daher unrichtig, wenn *Angel. Archangel.* Linn. als Mutterpflanze der wahren Engelwurzel angegeben wird und *Angel. sativa* Miller oder gar *Angel. littoralis* Fries mit derselben synonym genommen wird, wie es von Einigen geschehen ist. (*Arch. d. Pharm.* 2 *R. Bd. LIII. S.* 61.)

Ueber das salpetersaure Amyloxyd, $C_{10}\ H_{11}\ O,\ NO_5$, von W. Hofmann. Man bekommt das salpetersaure Amyloxyd, wenn man Salpetersäure, die durch eine beträchtliche Menge von Harnstoff frei von salpetriger Säure erhalten wird, auf Kartoffelfuselöl wirken lässt. Dieser Aether ist farblos, hat einen unangenehmen wanzenartigen Geruch, ist in Wasser kaum löslich und siedet bei 148°. Kali, in Weingeist gelöst, zersetzt ihn und bildet Salpeter und Amylalkohol. (*Comptes rend. T. XXVI. p.* 184.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld**.

Pharmaceutisches Central Blatt.



15. April 1848. № 17.

Redaction: *Dr.* W. Knop.

Ueber den Versteinerungsprocess, von Marcel de Serres und Figuier.

Die vorliegende Abhandlung enthält eine Reihe von Beobachtungen und chemischen Untersuchungen über den Process der Versteinerung. Die neuere Richtung der Geologie hat die ältesten Bildungsprocesse unserer Erde immer mehr und mehr auf solche, die noch vor unseren Augen vor sich gehen, zurückgeführt; doch finden sich noch specielle Fälle, welche sich nicht so glücklich erklären liessen, und unter diesen macht der Versteinerungsprocess einen wesentlichen aus.

Soweit die Beobachtungen von Versteinerungen in der Gegenwart ein Urtheil erlauben, kann eine Versteinerung von Thierkörpern nicht überall möglich sein und muss man als nothwendig die Bedingungen stellen, dass 1) die Thierkörper in eine beträchtliche Masse von Wasser versenkt seien und 2) dieses Wasser eine überflüssige Menge von Kalksalzen oder kieselsauren Salzen enthalte. Diese Bedingungen können auf die Vorwelt ausgedehnt werden. Nebenbei kommen noch besondere Umstände in Betracht, namentlich die verschiedenen Beschaffenheiten der Thiersubstanzen selbst. Solche, die eine grössere Persistenz haben, sind meistens durch Kalk, und die anderen, von mehr vergänglicher Beschaffenheit, meistens durch Kiesel versteinert. So findet man die Ligamente der Gryphaeen sehr häufig in Kiesel, den Kopf aber in kohlensauren Kalk verwandelt. Die meisten Alcyonen und Spongien sind verkieselt. Ebenso verhält es sich mit den Zoophyten, die, in Kiesel umgebildet, häufig in Kalksteinen

gefunden werden. Bei den Echiniten des grünen Sandsteins findet man den Kopf meistens verkalkt, während oft ein Kieselkern das Innere des ganzen Raumes füllt. Es ist bekannt, dass ausser Kalk und Kiesel auch noch andere Substanzen, Eisenoxyd, Schwefeleisen etc. bei den Versteinerungen in Betracht kommen.

Die Verff. zählen nun zunächst mehrere Beobachtungen verschiedener Naturforscher als Beweise auf, dass noch gegenwärtig der Versteinerungsprocess unter Erzeugung ganz ähnlicher Producte, wie sie die Vorwelt bildete, vor sich gehe. Doch müssen wir in dieser Beziehung, da sie specieller der Geologie angehören, auf das Original verweisen. Dagegen geben wir in Folgendem die von den Verff. im mittelländischen Meere gemachten Beobachtungen über die Umwandlung der Muschelschalen gegenwärtig lebender Muschelthiere in Versteinerungen, sowie eine Reihe von vergleichenden Analysen der Schalen von gegenwärtig lebenden Thieren und einigen in der Vor- oder Jetztwelt versteinerten wieder. Die Versteinerung ist nach der Ansicht der Verff. eine mineralische Substitution der Bestandtheile der Thierüberreste durch die in dem Wasser gelösten versteinernden Substanzen.

Zuerst müssen Muschelschalen, wenn sie in Versteinerungen übergehen sollen, lange Zeit in Wasser untergetaucht bleiben. Die an den Küsten liegenden werden nur nach und nach zerstört, aber nicht versteinert. In ersterem Falle, wenn z. B. Muschelschalen in einiger Entfernung vom Ufer liegen, wo sie von den Wellen geschlagen werden, verlieren sie zuerst ihre Farbe; in diesem Zustande findet man sie nach heftigen Stürmen in Menge an den Ufern ausgeworfen. Die zweite und wichtigere Veränderung erleiden sie an ihrer Substanz. Vertiefungen, sowie Vorsprünge, Rippen und kleinere Erhabenheiten verschwinden zuerst, was man namentlich an Buccinum- und Cardium-Arten beobachtet. Während die Oberfläche sich verändert und immer mehr eben wird, sammelt sich in der Höhlung der Schalen Sand an, der immer mehr und mehr anhaftet und verhärtet und zufällig kleinere Schalen mit einschliesst. Die Kalkmasse, welche sich bei fortschreitender Substitution in der ganzen Masse der Conchylien niederschlägt, äussert nun eine Art von Centralattraction auf alle in dem in der Nähe befindlichen Wasser gelöste Salze, die sich nun sowohl ausserhalb, wie innerhalb der Schalen krystallisirt ansetzen. Solche oft sehr regelmässige Krystallüberzüge findet man namentlich aus kohlensaurem Kalke gebildet. Die Verff., sammelten eine Menge Schalen, in welchen der ursprüngliche Kalk schon fast völlig verschwunden und durch krystallisirten, in Ansehen und Farbe von ersterem ganz verschiedenen kohlensauren Kalk ersetzt war. Der Unterschied zwischen diesem ersetzenden und dem verdrängten Kalke ist so gross, dass wenn die Gestalt der Thierüberreste nicht den Vorgang verriethe, man aus der Substauz selbst keinen Zusammenhang zwischen beiden ahnen würde. So fanden die Verff. auch ein Exemplar von *Triton modiferum*, dessen Oberfläche ganz eben und dessen Masse krystallinischer Kalkstein geworden war. An einer Stelle hat

dieses eine Oeffnung, in welche das Wasser eingedrungen und feste Bestandtheile abgesetzt zu haben scheint, indem es eine grosse Härte hat. Gleichfalls erhielt man aus der Gegend von Algier eine versteinerte und zusammengewachsene Masse, worin man *Murex tranaclus*, *arentinus*, *Natica cruentata*, *Venus verrucosa* und *gassina*, *Cardium tuberculatum*, *Pecten glaber* und *Pectunculus glycimeris* unterscheiden kann, sowie noch einige andere Versteinerungen von jetzt lebenden Muschelthieren.

Es erleiden indessen nicht alle Conchylien dieselbe Art von Verwandlung. Austern und Pectens nehmen die versteinernde Flüssigkeit vorzugsweise zwischen den Blättern ihrer Laminae auf, wodurch sie fester und steinähnlicher werden, als im frischen Zustande. Bei einigen mit dünnen Klappen, wie z. B. *Ostrea cristata*, werden die Schalen von einem Kalkkitte überzogen, der diese in derselben Weise, wie man es bei vorweltlichen findet, zusammenleimt. Die steinigen Klappen der *Ostrea edulis* findet man im mittelländ. Meere häufig mit Kalkspathkrystallen bedeckt, wodurch sie oft so dick werden, wie die, welche man in Gebirgsmassen versteinert findet. Ist der Versteinerungsprocess vollendet, so findet man vom ursprünglichen Gebilde der Schalen keine Spur mehr. Der Kalk ist unter Beibehaltung der Form krystallinisch geworden und oft findet man auf solche Weise Conchylien in einen neuen mit Sand incrustirten Kalkstein verwandelt, der schon hart genug ist.

Wo solche versteinerte Muschelschalen in Wasser liegen, was faulende Substanzen enthält, da nimmt die Oberfläche sehr oft eine schwarze oder dunkelblaue Farbe an, die von Schwefeleisen herrührt, was sich aus dem Eisenoxydgehalte der Schalen und reducirten schwefelsauren Salzen bildet.

Die folgenden Analysen zeigen, dass hinsichtlich der Zusammensetzung von Muscheln, die in der Vorwelt und noch gegenwärtig im mittelländischen Meere versteinert wurden, eine grosse Aehnlichkeit vorhanden ist. Beide enthalten eine geringe Menge von animalischer Materie, die in den jüngst versteinerten um weniges reichlicher vorkommt. Der phosphorsaure Kalk, den die beigefügten Analysen von frischen Schalen enthalten, findet sich weder in den in neuester noch in ältester Zeit versteinerten Schalen. Die von den Verff. angestellten Analysen von den Schalen lebendiger Muscheln und den von vorhistorisch und jüngst versteinerten Schalen sind:

	I. Ostrea edulis. Lebend aus dem mittell. Meere.	*II. Ostrea edulis, Var. C.* Im mittell. Meere jüngst versteinert.	*III. Ostrea hippopus.* Aus d. oberen marin. Tertiärformation.
Thierische Materie	3,9	1,5	0,8
Kohlens. Kalk	93,9	96,3	96,5
Kohlens. Talkerde	0,3	0,1	1,4
Schwefels. Kalk	1,4	0,7	0,5
Phosphors. Kalk	0,5	—	—
Eisenoxyd	Spuren	1,4	0,8
	100,00	100,0	100,0.

	I. Pecten glaber. Lebend aus dem mittel. Meere.	*II. Pecten glaber.* Im mittell. Meere jüngst versteinert.	*III.* Ein *Pecten* aus der oberen marin. Tertiärformation.
Thierische Materie	3,0	0,9	0,7
Kohlens. Kalk	96,0	97,3	96,7
Kohlens. Talkerde	Spuren	0,8	0,4
Schwefels. Kalk	0,7	0,5	0,8
Phosphors. Kalk	0,3	—	—
Eisenoxyd	Spuren	0,5	1,4
	100,0	100,0	100,0.

	I. Venus virginea. Lebend aus dem mittell. Meere.	*II. Venus virginea.* im mittell. Meere jüngst versteinert.	*III. Venus semilis.* Obere marin. Tertiärformation.
Thierische Materie	3,0	0,6	1,0
Kohlens. Kalk.	96,6	99,2	97,9
Kohlens. Talkerde	Spuren	—	—
Schwefels. Kalk	0,3	0,2	0,6
Phosphors. Kalk	0,1	—	—
Eisenoxyd	Spuren	—	0,5
	100,0	100,0	100,0.

	I. Pectunculus glycimeris u. flamul. Lebend, mittell. Meer.	*II. Pectunculus glycimeris* und *flamulatus.* Im mittell. Meere jüngst versteinert.	*III. Pectunculus pulvinatus.* Obere marin. Tertiärformation.
Thierische Materie	2,4	0,7	0,8
Kohlens. Kalk	97,2	99,0	98,4
Kohlens. Talkerde	Spuren	—	—
Schwefels. Kalk	0,4	0,3	0,4
Eisenoxyd	Spuren	—	0,4
	100,0	100,0	100,0.

	I. Cardium tuber. Lebend, mittel. Meer.	*II. Cardium tuberculat.* Im mittell. Meere jüngst versteinert.	*III.* Ein *Cardium* aus der oberen marin. Tertiärformation.
Thierische Materie	2,0	0,8	0,5
Kohlens. Kalk	97,8	98,7	98,8
Kohlens. Talkerde	Spuren	Spuren	0,1
Schwefels. Kalk	0,2	0,5	0,3
Eisenoxyd	Spuren	Spuren	0,3
	100,0	100,0	100,0.

Ebenso wie die Versteinerung von Conchylien noch in unserer Zeit fortdauert, bilden sich auch noch ununterbrochen muschelführende Sandsteine, die den zu geologischen Perioden unserer Erde gebildeten und weite Gebirgsmassen ausmachenden ganz und gar analog sind. Mit Sand überschüttete, mehr oder weniger versteinerte Muschelschalenmassen werden im mittelländ. Meere von einem Thon durchdrungen, der sie wie röm. Cement unter Wasser erhärten macht, so dass sie in der Küstennähe wahre Bänke von muschelführenden Sandstein bilden, die hier vereinzelt, in der Tiefe des Meeres aber

gewiss in weiter Ausdehnung vorhanden sind. Besonders merkwürdig ist das Verhalten von lange im Meere liegenden Metallen. Aufgefundene eiserne Instrumente, eine Flintenkugel, eine Messerklinge, zeigen, dass Metallmassen bald ein Attractionscentrum für die im Wasser gelösten Salze bilden, deren Basen sich um sie herum niederschlagen, und zugleich mit dem sich bildenden Oxyde des Metalls Muschelfragmente und Sand zusammenkitten, so dass Metallmassen Anfänge von Felsenbildung werden. (*Edinb. new phil. Journ. vol. XLIV. p.* 50—65.)

Neue quantitative Bestimmungsmethode des Arsens, Antimons und Zinns, nach H. Rose.

Bis jetzt bestimmt man die Säuren des Arsens und Antimons und das Zinnoxyd meistens in der Weise, dass man aus den Lösungen derselben oder ihrer Salze in Salzsäure mit Hülfe von Schwefelwasserstoff die Schwefelverbindungen jener Metalle fällt, wobei man die Basen, an welche die Metallsäuren gebunden waren, in der vom Schwefelmetall abfiltrirten Flüssigkeit als Chlorverbindungen erhält. Sind letztere bei erhöhter Temperatur nicht leicht zersetzbar und erst bei sehr hoher Temperatur flüchtig, so dampft man die Lösungen, die sehr oft ein bedeutendes Volum haben, zur Trockne und glüht den Rückstand mit Vorsicht. Die mit dieser Methode verbundenen Schwierigkeiten sind bekannt; sie werden noch grösser, wenn das Salz der metallischen Säure in Wasser und Salzsäure gar nicht oder nur schwierig löslich oder zersetzbar ist, und dieser Fall tritt sehr oft ein, wenn ein Salz der Art geglüht wurde.

Diese Schwierigkeiten kann man in vielen Fällen mit Hülfe von Salmiak beseitigen. Der Salmiak kann überhaupt, da er viele Oxyde bei erhöhter Temperatur zersetzt und mit deren Metallen sich leicht verflüchtigende Chlormetalle bildet, häufig in der Analyse benutzt werden.

Die Verbindungen der Alkalien mit einer der Metallsäuren können, nachdem sie geglüht und gewogen wurden, feingepulvert mit dem fünf- bis achtfachen Gewichte Salmiak gemengt und in einem Porcellantiegel bis zur vollkommenen Verflüchtigung aller in der Hitze entweichenden Substanzen geglüht werden. Man bedeckt den Tiegel dabei mit einem concaven Platindeckel. So lange noch Salmiakdämpfe entweichen, bleibt die Temperatur so niedrig, dass nichts vom alkalischen Chlormetalle verdampft. Nehmen die Dämpfe des ersteren ab, so mässigt man das Feuer so weit, dass der Rückstand nicht schmelzen kann. Man mischt ihn nach dem Wägen von Neuem mit Salmiak, erhitzt nochmals und wiederholt diese Operation, bis die Wägungen constante Resultate geben. Namentlich bei zinnsauren Verbindungen beschlägt der Platindeckel leicht am Luftzutritte mit einem Hauche von Zinnoxyd. In diesem Falle bringt man vor dem zweiten Glühen etwas Salmiak darauf.

Bei einigen prüfenden, von Weber angestellten Versuchen gaben 0,609 Grm. geglühtes arseniksaures Natron (2 NaO, AsO_5) bei einmaligem Glühen mit dem Fünffachen an Salmiak 0,455 Grm. Chlornatrium. Bei der zweiten Behandlung mit diesem Salze blieb das Gewicht dasselbe. Hieraus berechnen sich 35,46 p. c. Natron im Salze, die Formel erfordert 35,18 p. c.

Es gaben ferner 1,048 Grm. antimons. Natron (NaO, SbO_5 + 7 HO) das nach einmaliger Behandlung nicht weiter veränderliche Gewicht von 0,249 Grm. Chlornatrium. Diese Menge entspricht 12,58 p. c. Natron im Salze. Fremy fand darin 11,9 p. c. Die Probe hatte durch langes Trocknen bei 100° vielleicht etwas vom Krystallwasser verloren.

Aus der Lösung von Zinnoxyd in Kalilauge mittels Weingeist gefälltes Zinnoxydkali, das mit Weingeist gewaschen, in Wasser gelöst und abgedampft wurde und nach dem Austrocknen über Schwefelsäure im leeren Raume sich leicht in Wasser löste, zeigte bei der Untersuchung nach gewöhnlichen Methoden die Zusammensetzung: 87,34 Zinnoxyd, 8,02 Kali, 4 64 Wasser = 100,00. Dieses Salz, das b Zinnoxyd enthielt, würde hiernach die Formel KO, 7 SnO_2 + 3 HO erhalten; es ist indessen möglich, dass demselben etwas von einem sauren Salze beigemengt war. Fremy gab dafür die Formel KO, 6 SnO_2 + 5 HO. Bei Behandlung, wie vorhin, mit Chlorammonium wurden 0,131 Chlorkalium = 8,09 p. c. Kali gefunden. (*Poggend. Ann. Bd. LXXIII. S.* 582—585.)

Zur Kenntniss der Moschuswurzel, von H. Ricker und H. Reinsch.

Seit 1843 und 1844 enthält das Centralblatt mehrere Abhandlungen über die Moschuswurzel. Eine von Reinsch und Buchner verfasste Beschreibung der Wurzel, so wie diese der Zeit bekannt war, findet sich schon im Jahrgange 1843 S. 916, woselbst auch bereits eine Analyse der Moschuswurzel von Reinsch mitgetheilt wurde. Die vorliegende Abhandlung enthält ausser neuen von Ricker und Reinsch angestellten Analysen der in der Wurzel enthaltenen Säuren noch weitere von Dr. Thielmann zu Petersburg gegebene Mittheilungen über die Eigenschaften und Wirkungen dieser Wurzel. Sie hat nach Thielmann, bei Beurtheilung einer grossen Menge der Wurzel, etwa die Gestalt der Runkelrüben und muss im frischen Zustande reichlich das Volum der grössten Runkelrüben erreicht haben. Die getrockneten kleineren Wurzeln von 1—2 Zoll Durchmesser kommen meistens unzerschnitten vor. Die grösseren sind dagegen 1—3 mal quer durchgeschnitten und man findet unter ihnen Scheiben von 3—4 Zoll Durchmesser und 1—2 Zoll Höhe. Die Grundfarbe der Schnittfläche ist schmutzig weiss, durch eine harzige, wahrscheinlich von einem eingetrockneten Milchsaft herrührende Substanz mehr oder weniger schmutziggelb und dunkelbraun marmorirt. Die Aussenfläche

ist erdfarbig, an den Ober- und Mittelstücken mit fast gleich weit von einander stehenden, etwas erhabenen Querringen versehen, die sich an den untersten Stücken nur selten finden. An den Seiten sieht man einzelne borstenförmige Fasern. Die Wurzel hat eine ausserordentlich feste Substanz. Innen ist sie gelblich weiss, schwammig und faserig und nach verschiedenen Richtungen hin von hohlen Räumen durchzogen, in welchen man eine dem auf den Aussenflächen eingetrockneten Harze ähnliche Substanz findet. Den auffallenden Moschusgeruch, den die Wurzel besitzt, findet man in allen Theilen. Im Wesentlichen stimmt diese Beschreibung mit der von Buchner und Reinsch früher gegebenen überein. Nach Thielmann's Bericht ist es trotz mannigfaltiger Bemühungen einiger Gelehrten zu Petersburg nicht möglich gewesen, die Mutterpflanze der Moschuswurzel kennen zu lernen, wennschon es kaum zu bezweifeln ist, dass sie von einer Angelica abstammt.

Die Wirkungen der Sumbulwurzel sind belebend, das vegetative Nervensystem gelinde erregend. Sie zeigen sich zuerst in der gesteigerten Energie des ganzen Verdauungsprocesses und in der kräftigeren Assimilation des Chylus. Die Wirkuugen der Wurzel steigern daher den Respirationsprocess und die Entwickelung der animalischen Wärme. Zugleich zeigen sie Einfluss auf das peripherische System, ohne gerade die Herzthätigkeit zu beschleunigen. Die Wurzel erhöht die Thätigkeit des Pfortadersystems und die Gallensecretion, beschränkt dagegen krankhaft gesteigerte Secretionen im Darmcanale wie fast kein anderes Mittel. Auf die normalen Ausscheidungsprocesse der Schleimhäute, Haut, Nieren etc. scheint sie keine bemerkenswerthe Wirkung zu haben. Bei krankhafter Steigerung der Thätigkeit dieser Organe zeigt sie auf dieselbe einen vermindernden Einfluss. Auf Gehirn, Rückenmark und die von beiden ausgehenden Nerven hat sie eine belebende Wirkung, die besonders bei Schwäche derselben durch vermehrte Euphonie und erhöhte Kraft der Schliessmuskeln und der willkürlichen Bewegungen bemerkbar wird. Ausser diesen allgemeinen enthält das Original noch eine grosse Anzahl besonderer Mittheilungen über die Wirkung der Wurzel in einzelnen bestimmten Krankheiten, die der Verf. mit der schon 1843 von Reinscn ausgesprochenen Bemerkung, dass die Wurzel einen beständigen Platz in dem Arzneischatze verdiene, beschliesst.

Ricker und Reinsch haben nun die von Reinsch (Centralbl. 1844, S. 204) beschriebenen Säuren analysirt. Die eine dieser Säuren, die Sumbulolsäure, wurde nach der am so eben citirten Orte gegebenen Vorschrift dargestellt. Aus 5 Pfd. Wurzel erhielt man zwei Drachmen unreiner und ausserdem $2^1/_2$ Drachmen reiner Säure. Zur Analyse wurde letztere noch zweimal mit verdünnter Lösung von kohlens. Natron gesättigt, aus dieser Verbindung mittels Schwefelsäure wieder abgeschieden und rectificirt. Sie war nach solcher Behandlung vollkommen weiss und in glänzenden, langen eisähnlichen Prismen krystallisirt, und hatte den eigenthümlichen Geschmack der Angelicasäure. Bei dieser Darstellung wurde eine geringe Menge

Baldriansäure erhalten. In dem Zustande, wie die Säure hier beschrieben wird, zeigte sich nicht mehr der von Reinsch früher gefundene Unterschied zwischen dem Verhalten dieser Säure und dem der Angelicasäure zu Schwefelsäure, womit die erstere eine blaue Färbung gab, die Reinsch schon früher einer Verunreinigung zuschrieb, während er die Sumbulolsäure mit der Angelicasäure für identisch hielt.

Die Sumbulolsäure, $C_{10}\ H_8\ O_4$, ist nach unten stehender Analyse von Ricker und Reinsch mit der Angelicasäure identisch. Sie löst sich im reinen Zustande in conc. Schwefelsäure ohne Färbung auf und schmilzt bei 43—45°. Sie fing bei 189° an zu sieden, der Siedepunct wurde bei 191° constant. Den Schmelz- und Siedepunct der Angelicasäure fanden Zenner und Meyer respect. bei 45° und bei 190°. Die Analysen ergaben:

C	60,02	59,54	59,54	10 — 60
H	8,01	8,04	8,03	8 — 8
O	31,97	32,42	32,15	4 — 32
	100,00	100,00	100,00	100.

Die zweite, früher von Reinsch beschriebene Säure, die Sumbulamsäure, hat nach zwei Analysen, deren Resultate die Verfl. nicht angeben, die Zusammensetzung der Cholsäure (doch wohl der stickstofffreien Chols.? d. Red.). Die reine Säure gab bei der trocknen Destillation im Anfange ein grünliches, wie Cajeputöl riechendes Oel, dann das indigblaue Oel, zuletzt ein dickeres braungrünes Oel, wobei in der Retorte ein harziger Rückstand blieb. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XVI. S.* 12—25.)

Bestandtheile mehrerer Quellen aus der Gegend von Vichy, nach O. Henry.

Der Verf. hat einige Quellen, von Vichy, Cusset und Hauterive, analysirt und dabei auch auf die nur in geringen Mengen vorkommenden Bestandtheile Rücksicht genommen, die bei früheren Analysen dieser Wässer zum Theil übersehen wurden. Die Wässer von Vichy, Cusset und Hauterive haben eine grosse Aehnlichkeit in ihrer Zusammensetzung, nur weicht bei einigen Quellen die Temperatur sehr von der der übrigen ab. Auch sind die Gebirgsarten in der Nähe jener Quellen fast immer dieselben, und man erkennt leicht den Einfluss, welchen sie auf die Mineralbestandtheile der Quellen, die mit ihnen in Berührung kamen, gehabt haben. Sie enthalten sämmtlich freie Kohlensäure, zweifach kohlensaure Salze von Natron, Kali, Kalk, Talkerde, Strontian, Lithion und Eisenoxydul, kieselsaure Alkalien und Thonerde, schwefelsaures Natron und schwefelsauren Kalk, Brom- und Iodnatrium und Spuren von phosphorsauren und salpetersauren Verbindungen. Die Ergebnisse der quantitativen Analyse sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Die darin aufgeführten Zahlen geben die in 1000 Grm. (1 Liter) Quellwasser (am Austritte) enthaltenen Mengen an.

Bestandtheile.	Vichy.				Cusset.				Hauterive.	
	Grande-Grille-Quelle.	Neue Quelle. (Brosson.)	Quelle Pré - Salé. (Brosson.)	Neue Quelle Célèstins. (Lardy.)	Quelle du Puits. (Tracy.)	Quelle de l'Hopital.	Quelle des Dames.	Quelle de l'Abattoire.	I. Quelle. (Brosson.)	II. Quelle. (Brosson.)
	Liter.	Liter.	Liter.	Liter.	Liter.	Liter.	Liter.	Liter.	Liter.	Liter.
Freie Kohlensäure	0,231	0,272	0,310	0,501	1,04	0,280	0,480.	0,640	0.511	0,502
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Kohlens. Salze von Natron	4,900	4,840	4,700	4,137	4,620	5,150	4,100	2,353	5,240	5,203
Kohlens. Salze von Kali	Spuren.	Spuren.	Spuren.	Spuren.	Spuren.	Spuren.	Spuren.	Spuren.	Spuren.	Spuren.
Kohlens. Salze von Kalk	0,107	0,094	0,445	0.277	0,380	0,661	0,200	0,158	0,140 (Kalk und Talkerde)	0,120 (Kalk und Talkerde)
Kohlens. Salze von Talkerde	0,065	0,057	0,408	0,210	0,220	0,330	0,039	0,045		
Kohlens. Salze von Strontian, Lithion	Spuren.	Spuren.	Spuren.	Spuren.	Spuren.	Spuren.	Spuren.	Spuren.	Spuren.	Spuren.
Schwefels. Natron	0,469	0,410	0,241	0,170	0,400	0,502	0,440	1,034	0,320	0,275
Schwefels. Kali	0,020	0,004	0,020	0,020	0,020	0,010	0,005	0,020	Spuren.	Spuren.
Chlor- Natrium	0,538	0,500	0.295	0,358	0,380	0,460	0,400	0,354	0,410	0,482
Chlor- Kalium	0,004	0,003	0,004	0,022	0,020	0,020	0,015	0,011	0,010	0,010
Alkalische Iod- und Bromverbindung	nachweisb.	nachweisb.	nachweisb.	nachweisb.	nachweisb.	nachweisb.	nachweisb.	nachweisb.	nachweisb.	nachweisb.
Kiesels. Natron	0,400	0,340	0,276	0,120	0,030	0,120	0,030	0,130	0,050	0,060
Kiesels. Thonerde	0,230	0,233	0,070	nubest.	0,080	0,120	—	0,060 (Thonerde und Eisen)	0,050 (Thonerde und Eisen)	0,060 (Thonerde und Eisen)
Eisen und Mangan	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,120	0,001			
Organ. stickstoffh. Materie	Spuren.	Spuren.	Spuren.	Spuren.	Spuren.	Spuren.	Spuren.	Spuren.	Spuren.	Spuren.
Feste Bestandtheile in 1000 Grm.	6,734	6,482	6,860	5,315	6,151	7,253	5,230	4,165	6,170	6,150

(*Journ. de Ph. et de Chim.* 3. *Sér. T. XIII. p.* 5—13.)

Ueber einige Zersetzungsproducte der Chrysamminsäure, von Ed. Schunck.

Die folgende Untersuchung lehrt einige Zersetzungsproducte der Chrysamminsäure kennen und berichtigt zugleich einige vom Verf. in seiner früheren Arbeit (Centralbl. 1841, S. 610) über die Aloë angegebene Puncte. So besteht das gelbe Pulver, was man bei Behandlung von Aloë mit concentrirter Salpetersäure erhält, nicht aus drei Säuren, wie der Verf. früher glaubte, sondern lediglich aus Chrysamminsäure und Aloëtinsäure. Durch Behandlung mit kohlens. Kali können beide Säuren getrennt werden, das aloëtinsaure Kali ist nämlich schwer, das chrysamminsaure leicht löslich in Wasser. Diese Trennung darf nicht durch Aetzkali bewerkstelligt werden, weil die Chrysamminsäure sich damit zersetzt und einen braunen Körper erzeugt, der sehr wahrscheinlich mit der früher vom Verf. Aloëresinsäure genannten Säure identisch ist. Diese letztere Säure ist demnach nicht ein Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Aloë, sondern ein Zersetzungsproduct der Chrysamminsäure durch Kali. Ferner bestätigen Schunck's eigene Versuche, dass die früher von ihm Chrysolepinsäure genannte Säure mit der Pikrinsäure identisch ist. Die ferneren Versuche über die aus Aloë erhaltenen Producte betreffen folgende Gegenstände:

Die Aloëtinsäure, $C_{16}\,H_4\,N_2\,O_{13}$, geht bei Behandlung mit starker Salpetersäure in Chrysamminsäure über. Hierbei entwickelt sich salpetrige Säure, es entsteht aber kein anderes Nebenproduct als Oxalsäure oder Pikrinsäure. Die Chrysamminsäure bleibt bei der Einwirkung von Salpetersäure unverändert, denn sie kann für sich, ohne irgend eine Veränderung zu erleiden, mit rauchender Salpetersäure behandelt werden. Die Zusammensetzung der Chrysamminsäure ist nach Schunck $C_{15}\,H_2\,N_2\,O_{13}$; beim Uebergange der Aloëtinsäure in Chrysamminsäure müssen daher die Elemente CH_2 durch Salpetersäure oxydirt werden; man hat: $C_{16}\,H_4\,N_2\,O_{13} - CH_2 = C_{15}\,H_2\,N_2\,O_{13}$. (Man vergl. hiermit dies. Jahrgg. S. 168. Mulder fand für die Chrysamminsäure die Formel $C_{14}\,H_2\,N_2\,O_{12}$. d. Red.) Die Analyse, welcher zufolge die obige Formel aufgestellt wurde, ist:

C	40,75	16 =	1200	41,32
H	1,73	4 =	50	1,71
N	11,59	2 =	354	12,19
O	45,93	13 =	1300	44,78
	100,00		2904	100,00.

Chrysamminamid, $C_{15}\,H_{10}\,N_7\,O_{21}$ oder $C_{30}\,H_{10}\,N_7\,O_{23}$. Chrysamminsäure löst sich in kochendem Ammoniak mit purpurner Farbe auf. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Abkühlen krystallinische Nadeln aus, die im durchfallenden Lichte eine röthlichbraune Farbe, im reflectirten aber den grünen, den Salzen der Chrysamminsäure eigenthümlichen Schein haben. Diese Säure ist aber nicht chrysamminsaures Ammoniak, denn bei Behandlung mit verdünnten Mineral-

säuren erhält man keine Chrysamminsäure wieder. Die Substanz ist ein Amid, was der Verf. Chrysamminamid nennt. Die Analyse ergab:

	I.	II.				
C	37,88	37,61	28	37,84	30	38,04
H	2,21	2,35	10	2,25	10	2,11
N	19,87	19,72	7	22,07	7	20,95
O	40,04	40,32	21	37,84	23	38,90
	100,00	100,00		100,00		100,00.

Amidochrysamminsäure, $C_{14}\ H_4\ N_3\ O_{11}$ oder $C_{15}\ H_4\ N_3\ O_{12}$. Aus der Lösung von Chrysamminamid, die man heiss mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt, krystallisirt beim Erkalten eine Substanz in dunklen Nadeln aus, die, nachdem sie abfiltrirt, gewaschen und getrocknet sind, eine dunkelolivengrüne Farbe haben. Die obenstehende Formel ergiebt sich aus folgender Analyse:

	I.	II.				
C	38,65	38,77	14	38,53	15	38,74
H	1,85	1,92	4	1,83	4	1,72
N	18,24	18,29	3	19,27	3	18,27
O	41,26	41,02	11	40,37	12	41,27
	100,00	100,00		100,00		100,00

Durch Auflösen der Säure in Ammoniak und Zusatz von Chlorbarium erhält man das Barytsalz der Säure als rothen krystallinischen Niederschlag.

Die Amidochrysamminsäure ist eine Chrysamminsäure, in welcher ein Aeq. Sauerstoff durch ein Aeq. Amid ersetzt ist. Sie geht beim Kochen mit Salpetersäure leicht in Chrysamminsäure über, wobei die Entwickelung rother Dämpfe die Zersetzung der Salpetersäure anzeigt. Auch conc. Schwefelsäure kann diese Umsetzung hervorbringen. Verdünnte Säuren zeigen keine Einwirkung. Bei Behandlung mit kaust. Kali verliert die Amidochrysamminsäure Ammoniak, wobei sie wahrscheinlich auch in Chrysamminsäure verwandelt wird, was man nicht wohl durch den Versuch entscheiden kann, weil die letztere Säure selbst durch Kali weiter verändert wird.

Die Amidochrysamminsäure löst sich in Wasser mit dunkler Purpurfarbe. Starke Säuren fällen sie daraus theilweise, ohne ihre Farbe in Gelb umzuändern, was bei der Chrysamminsäure der Fall ist. Die Salze sind den chrysamminsauren im Aeusseren sehr ähnlich, auch detoniren sie beim Erhitzen mit grosser Heftigkeit, können aber leicht daran erkannt werden, dass sie bei Behandlung mit Kali den Geruch des Ammoniaks entwickeln. Amidochrysamminsaures Kali erhält man durch Auflösen der Säure in der kalten Lösung von kohlens. Kali. Das Salz wird mit Wasser gewaschen, in heissem Wasser gelöst und durch Umkrystallisiren gereinigt. Auch dieses Salz, das man in nadelförmigen Krystallen erhält, hat den grünen Schimmer, der das chrysamminsaure Kali auszeichnet.

Die unlöslichen Salze der Säure lassen sich durch doppelte Zersetzung und bei Zusatz von Ammoniak auch aus Chrysamminamid

darstellen. Die wässrige Lösung von Chrysamminamid bleibt nach dem Zusatze von Chlorbarium in der Kälte ganz unverändert, nach längerem Kochen aber scheidet sich amidochrysamminsaurer Baryt als dunkelrothes krystallinisches Pulver ab. Diese Umsetzung des Chrysamminamids geht indessen nur sehr langsam vor sich. Die rückständige Flüssigkeit hinterlässt nach der Abscheidung des Barytsalzes beim Abdunsten Salmiak. Fügt man aber der Mischung der Lösungen von Chlorbarium und Chrysamminamid Ammoniak hinzu, so schlägt sich sogleich amidochrysamminsaurer Baryt nieder und die Lösung wird farblos. Dieses Verhalten spricht dafür, dass das Chrysamminamid wirklich der Classe der Amidverbindungen angehöre.

Das Verhalten der Amidochrysamminsäure zu Salzsäure bei vorigen Reactionen gründet sich darauf, dass, wenn auch überschüssige Salzsäure den amidochrysamminsauren Baryt zersetzt, umgekehrt ein Ueberschuss von Amidochrysamminsäure auch das Chlorbarium zersetzt. 2 Atome Amidochrysamminsäure, die bei der Umsetzung des Chrysamminamids gebildet werden, erzeugen 2 Atome Barytsalz und 1 Atom Salmiak, wonach 1 Atom Salzsäure frei werden muss. Selbst bei längerem Kochen von Amidochrysamminsäure mit Chlorbarium zerfällt die Säure nicht in Ammoniak und Chrysamminsäure. Auch die Chrysamminsäure zersetzt das Chlorbarium bei längerem Kochen, es bildet sich dadurch ein rothes Pulver, welches chrysamminsaurer Baryt ist.

Aloëresinsäure, $C_{12}\ H_5\ N_2\ O_{10}$. Löst man Chrysamminsäure in nicht zu concentrirter Kalilauge, so erhält man eine braune Lösung, die selbst beim Erwärmen kein Ammoniak entwickelt, sondern blos eine dunklere Farbe annimmt. Die Lösung enthält nun aber keine Chrysamminsäure mehr, denn bei Zusatz von Säuren erhält man einen braunen Niederschlag, der eine farblose Flüssigkeit über sich lässt. Der braune Niederschlag, der in der sauren Flüssigkeit unlöslich ist, löst sich in reinem Wasser auf und färbt es braun. Aus letzterer Lösung fällt bei Zusatz von Säuren und Alkalisalzen wiederum ein brauner Niederschlag. Bei der Einwirkung vom Kali auf Chrysamminsäure tritt Kohlensäure aus der Säure an das Kali. Bei einem Versuche, wo Chrysamminsäure mit Kalilauge gekocht und darauf Chlorbarium hinzugesetzt wurde, entstand ein brauner Niederschlag. Nachdem letzterer abfiltrirt und ausgewaschen war, wurde er mit wenig Schwefelsäure behandelt. Die Flüssigkeit (? d. Red.) wurde braun, enthielt Baryt und liess beim Abdampfen einen braunen Rückstand in braunen Blättchen, die bei der Analyse folgende Resultate gaben.

C	28,03	12	=	900,0	28,47
H	1,82	4	=	50,0	1,58
N	—	2	=	354,0	11,22
O	—	9	=	900,0	28,46
BaO	30,80	1	=	956,8	30,27
				3160,8	100,00.

Demnach tritt, unter Voraussetzung, dass der Baryt in dieser Verbindung ein Atom Wasser ersetzt, für die organische damit verbundene Substanz die oben gegebene Formel hervor und sie muss bei SCHUNCK's Formel der Chrysamminsäure auf folgende Weise entstanden sein: $C_{15}\ H_2\ N_2\ O_{13} - 3\ CO_2 + 3\ HO = C_{12}\ H_5\ N_2\ O_{10}$. Der Verf. ist überzeugt, dass die hier besprochene Substanz dieselbe ist, die er früher Aloëresinsäure nannte. Bei Anwendung von kohlens. Kali statt Kali erhält man sie aus der Chrysamminsäure nicht.

Hydrochrysammid, $C_{30}\ H_{12}\ N_4\ O_{13}$ oder $C_{14}\ H_6\ N_2\ O_6$. Bringt man Chrysamminsäure in eine siedende Lösung von Schwefelkalium, der man zugleich einen Ueberschuss von kaust. Kali hinzugefügt hat, so erhält man eine blaue Lösung, die beim Abkühlen nadelförmige Krystalle absetzt, welche im durchfallenden Lichte blau, im reflectirten metallisch roth aussehen. Ausgewaschen und getrocknet erscheinen diese Krystalle indigblau, fast schwarz. Sie werden durch Umkrystallisiren aus ihrer Auflösung in siedender Kalilauge gereinigt. In reinem Zustande ist die Substanz neutral, unlöslich in siedendem Wasser, schwerlöslich in kochendem Weingeiste, der dadurch eine blaue Farbe annimmt. Sie löst sich in conc. Schwefelsäure mit brauner Farbe, und fällt durch Zusatz von Wasser aus dieser Lösung wieder in blauen Flocken nieder. Durch Chlor und kochende Salpetersäure wird sie zersetzt. In Kalilauge und kohlensaurem Kali löst sie sich mit der Farbe der indigschwefelsauren Alkalisalze auf und wird aus dieser Lösung durch Zusatz von Wasser wieder in blauen Flocken gefällt. Der Schwefel des Schwefelkaliums wirkt bei der Entstehung dieses Körpers nur als Reductionsmittel, man kann denselben auch durch Einwirkung von Zinnchlorür auf Chrysamminsäure darstellen. Auf Platinblech erhitzt detonirt die Substanz, beim Erhitzen im Glasröhrchen entweicht Ammoniak unter Verkohlung der Hauptmasse, während ein Theil sich in violetten Dämpfen erhebt und die kälteren Theile mit blauen Krystallen überzieht. Die obige Formel ergiebt sich aus folgender Analyse:

	I.	II.				
C	50,77	50,51	14	50,6	30	51,04
H	3,48	3,57	6	3,6	12	3,40
N	15,36	15,28	2	—	4	16,06
O	30,39	30,64	6	—	13	29,50
	100,00	100,00				100,00

Nach SCHUNCK bildet ein Aeq. Chrysamminsäure unter Abgabe von 6 Aeq. Sauerstoff und Aufnahme von 4 Aeq. Wasserstoff 1 Aeq. Hydrochrysammid.

Einwirkung der Salpetersäure auf Hydrochrysammid. Da das Hydrochrysammid aus Chrysamminsäure blos durch Aufnahme von Wasserstoff und Verlust von Sauerstoff entsteht, so wurde eine Oxydation des ersteren Körpers durch Salpetersäure in Bezug auf Regeneration der Chrysamminsäure versucht. Es entstanden hierbei aber andere Producte, als sich erwarten liess. Die Sal-

petersäure wird lebhaft zersetzt und bildet eine braune Flüssigkeit, die beim Abdampfen einen braunen Syrup hinterlässt, aus dem bei Zusatz von Wasser ein braunes Pulver niederfällt, was mit der Aloëresinsäure Aehnlichkeit hat. In der vom braunen Pulver abfiltrirten Flüssigkeit findet man viel Oxalsäure und Ammoniak. Schon aus diesem Verhalten ergiebt sich, dass der Sitckstoff im Hydrochrysammid nicht blos in Form von Salpetersäure enthalten sein kann, da sonst die Ammoniakbildung durch Salpetersäure nicht zu verstehen ist. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV. S.* 234—244.)

Ueber die Darstellung der Bernsteinsäure, von L. F. Bley.

Bley theilt eine Reihe prüfender Versuche mit, die er in Bezug auf vortheilhafte pharmaceutische Darstellung der Bernsteinsäure angestellt hat. Als Destillationsgefässe fand derselbe die schlecht gebogenen und daher wohlfeileren Glasretorten, die man von Glashütten beziehen kann, am zweckmässigsten. Sie werden mit Lehm oder mit Bolus, den man mit Wasser angerührt hat, mehrmals überstrichen und in einer dünnwandigen Kapelle erhitzt. Die Resultate sind der Art, dass es Bley für vortheilhafter erklärt, die Säure in den pharmaceutischen Laboratorien selbst zu bereiten, als sie aus den Fabriken zu beziehen; auch ist der erstere Weg schon an und für sich, um ein Präparat von gleichmässiger Wirksamkeit zu bekommen, mehr zu empfehlen. Kupferne oder eiserne Aparate hat Bley nicht angewandt, weil er sie nicht für vortheilhafter hält, indem dieselben nach Erfahrungen anderer Pharmaceuten keine grössere Ausbeute liefern, als gläserne, und indem sie nach und nach zerstört werden, auch nicht wohlfeiler zu stehen kommen. Irdene Retorten erwiesen sich, in Folge ihrer Porosität, nicht als zweckmässig. Die Destillationen sind in Bley's Laboratorium früher ohne allen Zusatz, später mit Zusätzen von Säuren vorgenommen. Die Angabe, dass in letzteren Fällen das Bernsteincolophonium nicht mehr zu Firnissen brauchbar sei, findet der Verf. nicht bestätigt, wenigstens nicht bei Anwendung einer mit ihrem gleichen oder doppelten Gewichte Wassers verdünnter Schwefelsäure. Das rückständige feingepulverte Colophonium muss nur durch Ausziehen mit kohlens. Natron und Waschen mit Wasser gehörig von anhängender Säure befreit werden. Bei einer Reihe auf verschiedene Weise abgeänderter Versuche wurden die folgenden Ausbeuten erhalten.

1) Aus 3 Pfd. Bernstein in Stücken, den man gepulvert anwandte, wurden 1 ½ Unzen einer gelbbraun gefärbten Säure erhalten. 2) 5 Pfd. desselben Bernsteins gaben 4 ½ Unzen sehr ölhaltiger Säure, woraus 4 Unzen und 2 Drachm. gereinigter Säure erhalten wurden. 3) Aus 4 Pfd. Bernsteinabfällen, die wie gewöhnlich Sand und andere Beimengungen enthielten, wurden 1 Unze und 5 Drachmen Säure erhalten. 4) Aus 4 Pfd. Bernstein der ersten Sorte erhielt man bei Zusatz

von $1^1/_2$ Unzen Schwefelsäure, die mit der doppelten Menge Wasser verdünnt waren, 2 Unzen $4^1/_2$ Drachm. Säure, in dem Zustande, wie sie der medicinische Gebrauch fordert. 5) Aus 6 Pfd. von demselben Bernstein, wie bei dem vorigen Versuche, die mit 20 Drachm. Schwefelsäure und ebenso viel Wasser destillirt wurden, erhielt man 4 Unzen Säure, die sich mit geringem Verluste reinigen liess. 6) $5^1/_2$ Pfd. Bernstein, mit 4 Unzen Schwefelsäure und 8 Unzen Wasser behandelt, gaben 4 Unzen gereinigter Säure.

Die Menge des Bernsteinscolophons betrug von 16 Unzen 9 – $10^1/_2$ Unzen, das Oel 3—$4^1/_2$ Unzen. Bei einer Berechnung des Werthes der Ausbeute und der Kosten, wobei der Bernstein in Rasura 9 Sgr., in fragmentis 13 Sgr. kostete, die Unze Säure 18 Sgr., das Pfd. Colophon 8 Sgr. und das Pfd. Oel $7^1/_2$ Sgr. berechnet wurden, stellt sich die Berechnung, bei welcher die Kosten der Retorte und Feuerung eingerechnet sind, wie folgt:

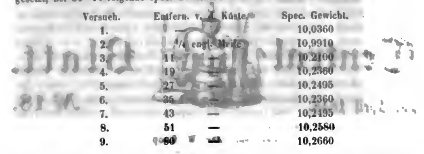
	Kosten.				Werth der Ausbeute.			
Versuch 1.	1	Thlr.	$19^1/_2$	Sgr.	1	Thlr.	19	Sgr.
2.	2	—	21	—	3	—	$10^1/_2$	—
3.	1	—	19	—	1	—	23	—
4.	2	—	6	—	2	—	10	—
5.	3	—	10	—	3	—	21	—
6.	3	—	15	—	3	—	$15^1/_2$	—

Ein noch ferner mit Zusatz von Salzsäure unternommener Versuch lieferte bei Behandlung von 2 Pfd. gepulverten Bernsteins $1^1/_2$ Unzen wenig gefärbter Säure. Die Menge des Colophons betrug nur 3 Unzen, es war ausserdem verkohlt und daher unbrauchbar. Die Menge des Oels dagegen war reichlich, es betrug $21^1/_2$ Unzen, und war ziemlich dünnflüssig. Zugleich wurde unter den Destillationsproducten noch ein wachsartiger Körper erhalten, über welchen der Verf. später weitere Versuche mittheilen wird. Die Anwendung der Salzsäure ist, wie die geringe Menge Colophons und die grössere Menge des ziemlich werthlosen Oels beweist, unzweckmässig. (*Arch. d. Pharm.* 2. *R. Bd. LIII. S.* 49—55.)

Kleinere Mittheilungen.

Ueber das spec. Gewicht des Seewassers an der Küste von British Guiana, von John Davy. Der Verf. hat auf seiner Rückreise von Guiana im Monat Juni 1847 einige Bestimmungen des spec. Gewichtes des Seewassers gemacht. Die folgenden Zahlen zeigen, dass mit Ausnahme von Vers. 6. und 7. mit der Entfernung von der Küste ein regelmässiges Steigen in dem Gewichte statt hat Es ist nämlich No. 1. unmittelbar an der Küste bei George Town, wo sich der Demerara ins Meer ergiesst, gesammeltes Wasser. Die übrigen in weiterer Entfernung aufgenommenen Seewasserproben batten nebst der so eben genannten, das spec. Gew.

des Regenwassers zu Barbadoes, wo die Bestimmungen gemacht wurden, = 10,000 gesetzt, bei 30° F. folgende spec. Gewichte:



Versuch.	Entfern. v. d. Küste.	Spec. Gewicht.
1.	0	10,0360
2.	1/4 engl. Meile	10,9910
3.	11 —	10,2100
4.	19 —	10,2360
5.	27 —	10,2495
6.	35 —	10,2360
7.	43 —	10,2495
8.	51 —	10,2580
9.	60 —	10,2660

Das letzte Gewicht ist das von einer Probe, die an einem Orte aufgenommen wurde, wo das Seewasser schon die blaue Farbe des Oceans hatte, und liegt dem des Seewassers von Westindien sehr nahe. Das höchste Gewicht nämlich, was bei letzterem gefunden wurde, betrug 10,273. Die Probe, welche dieses Gewicht zeigte, war in der Gegend von Antigoa bei trockner Jahreszeit gesammelt. Das niedrigste spec. Gewicht des westindischen Seewassers fand sich bei einer in der Gegend von Barbadoes nach längerem Regen aufgenommenen Probe, es betrug 10,260. (*Edinb. new phil. Journ. Vol. XLIV. p.* 43 - 46)

Ueber eine Ablagerung von natürlichem erdigem kohlens. Manganoxydul, von Kane. Bei Glandree in dem östlichen Theile der County Clare findet sich ein Lager kohlensauren Manganoxyduls von einigen Zollen Mächtigkeit. Es liegt unter einer Torfschicht, die einige Fuss dick ist und über oberflächlich zersetztem old red Sandstone. Meistens hat es eine gelb-braune Farbe, wo es aber rein von Torf ist, kann man es hinsichtlich der Farbe vom gefällten kohlens. Manganoxydul nicht unterscheiden. Die Analysen dieses Minerals sind:

Manganoxydul	74,55	79,94
Kohlens. Kalk	Spur	2,43
Eisenoxydul	15,01	11,01
Thon und Sand	0,33	0,37
Org. Mat. u. Wasser	10,11	6,22
	100,00	100,00.

(*Phil. mag. Journ. Vol.* 32. *p.* 37.)

Ueber die Zusammensetzung des Blutes in einem Falle von Scorbut, von Chatin und Bouvier. Das Blut eines an Scorbut Leidenden zeichnete sich aus: 1) durch eine Verminderung der Plasticität des Fibrins; 2) durch eine Vermehrung des Fibrins; 3) durch eine Verminderung der Blutkörperchen; 4) durch eine Veränderung des Eiweisses, das bei 74° nicht mehr coagulirte; 5) durch eine etwas stärkere alkalische Reaction. (*Comptes rend. T. XXVI.*)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Pharmaceutisches



Central Blatt.

19. April 1848. № 18.

Redaction: Dr. W. Knop.

Ueber die Bildung von Methyl- und Aethylunterschwefelsäure, von Sh. Muspratt.

Die in Folgendem beschriebenen beiden Säuren, die Aethylunterschwefelsäure und Methylunterschwefelsäure, wurden bei Behandlung von Schwefelcyanäthyl und Schwefelcyanmethyl mit Salpetersäure erhalten.

Das Schwefelcyanäthyl wurde durch Destillation eines Gemisches von gleichen Raumtheilen der gesättigten Lösungen von schwefelweinsaurem Kalk und Schwefelcyankalium aus einer geräumigen Retorte dargestellt. Bei solcher Behandlung tritt die durch folgende Gleichung ausgedrückte Umsetzung ein: $C_4 H_5 O, SO_3 + CaO, SO_3$ (schwefelweins. Kalk) $+ C_2 NS_2 K$ (Schwefelcyankal.) $= C_6 H_5 S_2 N$ (Schwefelcyanäthyl) $+ KO, SO_3 + CaO, SO_3$. Das Schwefelcyanäthyl ist schon früher von Cahours untersucht und als eine schwere, lauchartig riechende Flüssigkeit beschrieben, die sich nach Cahours in ziemlich concent. warmer Salpetersäure löst und beim Erkalten wieder ausscheidet. Diese letztere Angabe ist nach Muspratt ein Irrthum; denn das Schwefelcyanäthyl und auch, wie weiter unten folgt, das Schwefelcyanmethyl zersetzen sich unter der Einwirkung der Salpetersäure sehr rasch und liefern die oben bereits genannten Producte.

Aethylunterschwefelsäure, $C_4 H_5, S_2 O_5$, wurde durch Destillation von 1½ Unzen Schwefelcyanäthyl mit der gleichen Menge ziemlich conc. Salpetersäure dargestellt. Zu Anfang tritt eine sehr

heftige Reaction ein, wobei salpetrige Säure, Stickoxyd und Kohlensäure entweichen und Schwefelsäure gebildet wird. Wendet man bei der Darstellung verdünnte Salpetersäure an, so lassen sich in der Flüssigkeit nur Spuren von Schwefelsäure nachweisen. Nachdem das Destillat 4—5 mal in die Retorte zurückgebracht war, dampfte man es in einer Porcellanschale bis zum vollständigen Entweichen aller Salpetersäure ab. Der Rückstand hatte nun die Dichte des Vitriolöls und einen widrigen, lauchartigen Geruch. Sie mischte sich leicht mit Wasser und wurde in solcher Verdünnung mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Bei langsamem Abdunsten der filtrirten Flüssigkeit erhielt man grosse Krystalle von äthylunterschwefelsaurem Baryt. Man löste dieselben in Wasser und setzte absoluten Weingeist, worin sie unlöslich sind, dazu, löste die ausgeschiedenen Krystalle nochmals auf und reinigte sie durch Umkrystallisiren. Aus diesem Barytsalze kann die reine Säure dargestellt werden; man zerlegt es mittels Schwefelsäure, sättigt die hierbei entstehende Lösung derselben mit kohlensaurem Bleioxyd, filtrirt vom überschüssigen kohlens. Bleioxyd und dem entstandenen schwefels. Bleioxyd ab und zerlegt das Bieisalz durch Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelblei abfiltrirte und im Wasserbade eingedampfte Flüssigkeit hinterlässt reine Säure. Der Verf. drückt die Zersetzung des Schwefelcyanäthyls mit Salpetersäure durch folgende Gleichung aus: $C_6 H_5 S_2 N + 5 NO_5 = C_4 H_5 S_2 O_5 + 4 NO_2 + 2 NO_4 + 2 CO_2$.

Die **Aethylunterschwefelsäure** erträgt eine sehr hohe Temperatur, bevor ihre Zersetzung eintritt, bei der zuerst Dämpfe von Schwefelsäure, später von schwefliger Säure entweichen. Sie hat, wie ihre Salze, einen unangenehmen sauren Geschmack. Sie löst sich in jedem Verhältnisse in Wasser und Weingeist, ihre Salze sind alle löslich. Der Rückstand, den man nach dem Schmelzen der Säure mit Kalihydrat erhält, entwickelt beim Zusatze von Schwefelsäure oder Salzsäure eine reichliche Menge von schwefliger Säure.

Aethylunterschwefelsaurer Baryt, $C_4 H_5 S_2 O_5 + BaO + HO$ und $C_4 H_5 S_2 O_5 + BaO$ (bei 100° getr.), ist sehr leicht löslich und krystallisirt daher nur aus concentr. Lösungen. Die Krystalle sind rhombische Prismen. In gewöhnlichem Weingeiste und Aether ist das Salz löslich, in absolutem Weingeiste ist es unlöslich, es wird durch letzteren aus conc. wässrigen Lösungen in seideglänzenden Nadeln niedergeschlagen. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser. Die getrockneten Krystalle gaben, mit Kalium geschmolzen, nicht den geringsten Stickstoffgehalt zu erkennen. Das Verschwinden des Stickstoffgehaltes aus dem Schwefelcyanäthyl ist in sofern auffallend, als sich bei der Bildung der Säure nicht Ammoniak als Nebenproduct nachweisen liess, so dass alsso der ganze Stickstoffgehalt als Stickoxydgas und salpetrige Säure ausgetreten sein musste. Das lufttrockne Salz verlor durch Trocknen bei 100° 5,02 p. c. Wasser. Die oben für das wasserhaltige Salz gegebene Formel erfordert 4,84 p. c. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz, nach welcher die oben gegebene Formel bestimmt wurde, ist:

	I.	II.				
C	13,76	13,16	4	—	300,0	13,52
H	3,21	3,05	5	—	62,5	2,81
S	17,99	17,56	2	—	402,3	18,01
O	22,35	22,97	5	—	500,0	22,54
BaO	42,69	43,26	1	—	956,9	43,13
	100,00	100,00			2221,7	100,00.

Erhitzt man das Barytsalz in einer Proberöhre, so entwickeln sich bei hoher Temperatur weisse Dämpfe von erstickendem Geruche; der schwarze Rückstand ist pyrophorisch.

Aethylunterschwefelsaures Bleioxyd, C_4 H_5 S_2 O_5, PbO + HO und C_4 H_5 S_2 O_5, PbO (bei 100° getr.). Das Salz krystallisirt aus heissen conc. Lösungen in schönen farblosen Tafeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Durch Trocknen bei 100° verlor es 4,09 Wasser. Die Rechnung erfordert für ein Atom Wasser 4,02 Wasser. Bei stärkerem Erhitzen im Glasröhrchen bläht sich das Salz auf, schwärzt sich und hinterlässt im Rückstande schwefelsaures Bleioxyd. Bei einer Bleioxydbestimmung fand man:

Säure	—	1	—	1264,8	47,41
Bleioxyd	52,76	1	—	1394,5	52,59
				2659,3	100,00.

Aethylunterschwefelsaures Kupferoxyd, C_4 H_5 S_2 O_5, CuO + 5 HO. Die hier gegebene Formel ergiebt sich aus den unten angeführten Resultaten der Analyse von einige Tage über Schwefelsäure getrocknetem Salze. Es ist sehr leicht löslich und daher schwierig in Krystallen zu bekommen. Es bläht sich beim Erhitzen im Glasrohre auf, und entwickelt, sobald es schwarz geworden ist, Dämpfe von sehr unangenehmem Geruche. Die Analyse ist:

C	13,09	4	=	300,0	12,90
H	4,84	10	—	125,0	5,48
S	—	2	=	402,3	17,20
O	—	10	—	1000,0	42,92
CuO	21,68	1	—	495,7	21,50
				2323,0	100,00.

Die Aethylunterschwefelsäure entsteht, wie nach einem Versuche zu schliessen ist, auch bei der Behandlung von Schwefelcyanäthyl mit einem Gemische von chlorsaurem Kali und Salzsäure. Man bringt das Schwefelcyanäthyl nach und nach zu dem Gemische; es steigert sich die bei der Einwirkung der Stoffe freiwerdende Wärme leicht in dem Maasse, dass eine Entzündung der flüchtigen Producte eintritt. Nach vollendeter Einwirkung dampfte man die Flüssigkeit zur Trockne, um alle Salzsäure zu entfernen. Aus dem Rückstande zog man das Lösliche mit absolutem Weingeiste aus, wobei schwefelsaures Kali und die übrigen Salze zurückblieben. Die nach dem Abdunsten des absoluten Weingeistes zurückbleibende ölartige Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt und die filtrirte Lösung mit absolutem

Alkohol gefällt, wodurch sich ein kryst. Barytsalz ausschied, das nach dem Trocknen bei 100° 42,45 p. c. Baryt hinterliess. Ein solcher Barytgehalt stimmt ziemlich genau mit der nach der Formel C_4 H_2 S_2 O_5 + BaO berechneten procentischen Quantität = 43,13 p. c. überein.

Eine ganz ähnliche Säure und Reihe von Salzen erhielt der Verf. bei der Behandlung von Schwefelcyanmethyl. Dieser Körper wurde nach demselben Verfahren, wie die Aethylverbindung dargestellt. Man destillirte gleiche Raumtheile der gesättigten Lösungen von methylschwefelsaurem Kalk und von Schwefelcyankalium. Das Product ist eine schwere, ölartige Flüssigkeit von widrigem, lauchartigem Geruche. Sie wird von starker Salpetersäure leicht zersetzt und liefert dabei eine der Aethylunterschwefelsäure ganz analoge Verbindung, die geruchlos ist und eine hohe Temperatur ohne Zersetzung erträgt. Sie ist dieselbe Säure, welche Kolbe aus der Chlorkohlenunterschwefelsäure, C_2 Cl_3 S_2 O_5, HO, indem er sie bei Gegenwart von Zink der Einwirkung des galvanischen Stromes aussetzte, darstellte. Ihre vom Verf. untersuchten Salze sind folgende.

Methylunterschwefelsauren Baryt, C_2 H_3 S_2 O_5, BaO + HO (über Schwefels. getr.) und C_2 H_3 S_2 O_5, BaO (bei 100° getr.) erhält man ebenso, wie vorhin die entsprechende Aethylverbindung. Dieses Salz ist in Wasser leicht löslich und wird bei Zusatz von Weingeist aus dieser Lösung gefällt. Beim Erhitzen im Glasröhrchen zeigt sich bei diesem Salze zuerst Wasser, später entweichen schwefelhaltige Substanzen. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz verlor bei 100° 5,52 p. c. Wasser. Die Rechnung nach der oben zuerst angeführten Formel des wasserhaltigen Salzes erfordert 5,22 p. c. Die folgende Analyse ist vom wasserhaltigen Salze gemacht:

C	7,23	2	=	150,0	7,34
H	1,58	3	=	37,5	1,24
S	19,80	2	=	402,3	19,56
O	24,65	5	=	500,0	25,04
BaO	46,74	1	=	956,9	46,82
	100,00			2046,7	100,00.

Methylunterschwefelsaures Bleioxyd, C_2 H_3 S_2 O_5, PbO + HO, krystallisirt aus seiner Lösung in Wasser in rhombischen Prismen. Es verliert beim Erhitzen Wasser, wobei es sich aufbläht. Der Wasserverlust, den es bei 100° erleidet, entspricht, wie die folgenden Zahlen zeigen, 1 At.; die Analyse ergab nämlich:

Methylunterschwefelsäure	—	1	=	1089,8	41,84
Bleioxyd	53,39	1	=	1394,5	53,84
Wasser	4,27	1	=	112,5	4,32
				2596,8	100,00.

Methylunterschwefelsaures Kupferoxyd, C_2 H_3 S_2 O_5, CuO + 5 HO, ist sehr leicht löslich und kann bei langsamem Ab-

dampfen seiner wässrigen Lösung in Krystallen erhalten werden. Ueber Schwefelsäure getrocknet, lieferte es bei der Analyse:

C	6,94	2	—	150,0	6,98
H	4,99	8	—	100,0	4,65
S	—	2	—	402,3	18,60
O	—	10	—	1000,0	46,42
CuO	—	1	—	495,7	23,25
				2148,0	100,00.

Löwig und Weidmann haben bei Behandlung von Mercaptan und Doppeltschwefeläthyl eine Säuren erhalten, die mit den beiden hier abgehandelten in engem Zusammenhange steht, nämlich die Sulfäthylsäure, C_4 H_5 S_2 O_4. Cahours hat angegeben, dass bei der Behandlung von Doppeltschwefelmethyl neben Schwefelsäure eine neue eigenthümliche Säure entstehe, die mit Kali und Baryt krystallisirbare Salze bilde. Diese Säure, von der sich voraussehen liess, dass sie in der Methylreihe der Sulfäthylschwefelsäure entspräche, hat der Verf. dargestellt und ihr Bleisalz analysirt, da Cahours seine Untersuchung nicht so weit ausgedehnt hat.

Das sulfmethylsaure Bleioxyd, C_2 H_3 S_2 O_4, PbO + HO (über Schwefels. getr.), erhielt man in rhombischen Prismen krystallisirt, die beim Erhitzen wässrige Dämpfe von durchdringendem Geruche entweichen liessen und bei der Analyse gaben:

C	5,87	2	—	150,0	6,01
H	2,01	4	—	50,0	2,00
S	—	2	—	402,3	16,11
O	—	5	—	500,0	20,03
PbO	54,33	1	—	1394,5	55,85
				2495,8	100,00.

Diese Säure vervollständigt daher die Reihe der Methylschwefelsäuren in der Weise, dass sie der der Aethylschwefelsäuren auch hier gleichartig erscheint. Der Uebersicht wegen sind in Folgendem die Salze der hier besprochenen 4 Säuren zusammengestellt.

	Aethylsalze.	
Sulfäthylschwefelsaurer	Baryt	C_4 H_5 S_2 O_4, BaO, HO.
—	Bleioxyd	C_4 H_5 S_2 O_4, PbO, HO.
—	Kupferoxyd	C_4 H_5 S_2 O_4, CuO, 4 HO.
Methylunterschwefelsaurer	Baryt	C_4 H_5 S_2 O_5, BaO, HO.
—	Bleioxyd	C_4 H_5 S_2 O_5, PbO, HO.
—	Kupferoxyd	C_4 H_5 S_2 O_5, CuO, 5 HO.
	Methylsalze.	
Sulfmethylschwefelsaurer	Baryt	C_2 H_3 S_2 O_4, BaO, HO.
—	Bleioxyd	C_2 H_3 S_2 O_4, PbO, HO.
—	Kupferoxyd	C_2 H_3 S_2 O_4, CuO, 4 HO.
Aethylunterschwefelsaurer	Baryt	C_2 H_2 S_2 O_5, BaO, HO.
—	Bleioxyd	C_2 H_2 S_2 O_5, PbO, HO.
—	Kupferoxyd	C_2 H_2 S_2 O_5, CuO, 5 HO.

(*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV. S.* 257—263.)

Ueber ein neues Zersetzungsproduct des Harnstoffs, von Wiedemann.

Der Verf. hat bei Behandlung von Harnstoff und salpetersaurem Harnstoff in höherer Temperatur gefunden, dass beide ein neues Zersetzungsproduct bilden, das sich bei einem gewissen Hitzegrade in Ammoniak und Cyanursäure zerlegt, und sehr wahrscheinlich aus letzterem Grunde bei den bisherigen Untersuchungen über die Zersetzungsproducte des Harnstoffs übersehen wurde. Bei einer um ein Geringes über ihrer Schmelzhitze liegenden Temperatur gehen Harnstoff und salpetersaurer Harnstoff in den von Liebig und Wöhler dargestellten Körper C_{12} H_8 N_8 O_4 und den neuen Körper über. Der letztere kann als eine Verbindung von 2 Aeq. Urenoxyd mit 1 Aeq. Ammoniak betrachtet und, wie bereits in einer kurzen Notiz (s. dies. Jahrgang S. 30) angegeben, mit dem Namen Biuret belegt werden. Die Untersuchung ergab ferner, dass der salpetersaure Harnstoff, auf 140° erhitzt, Kohlensäure und Stickstoffoxydul entwickelt, wobei salpetersaures Ammoniak und Harnstoff zurückbleiben. Die Säure, welche Pelouze unter den Zersetzungsproducten des salpetersauren Harnstoffs in der Hitze fand, ist Cyanursäure.

Pelouze hat nämlich früher angegeben, dass der salpetersaure Harnstoff bei 140° zersetzt werde und eine grosse Menge Gas gebe, das aus 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Stickstoffoxydul bestehe, während Harnstoff und salpetersaures Ammoniak im Rückstande bleiben. Bei höherer Temperatur gehe die Zersetzung weiter, aus dem Harnstoffe bilde sich kohlens. Ammoniak, aus dem salpeters. Ammoniak Stickoxydul und Wasser, aber keine Cyanursäure. Die geringe Menge einer im Rückstand gefundenen Säure, deren Zusammensetzung er im Allgemeinen zweifelhaft liess, hielt er für eine neue Säure, die die Formel C_2 H_3 N_2 O_4 zu haben schien.

Ausser diesen Versuchen von Pelouze sind noch einige ältere von Fehling bekannt, welche zeigten, dass der salpetersaure Harnstoff, lange Zeit bei 100° erhitzt, schmelze und 12 p. c. an Gew. verliere, indem er Kohlensäure und etwa das halbe Volum Stickstoff entwickle. In dem Rückstande fand Fehling 30 — 40 p. c. Salpetersäure, während der salpetersaure Harnstoff etwa 43 p. c. derselben enthält.

Der Harnstoff, den der Verf. zu seinen Versuchen anwandte, war zum Theil aus Harn, zum Theil aus Cyaneisenkalium nach Wöhler's Vorschrift dargestellt. Das bei 50° getrocknete, aus solchem Material dargestellte salpetersaure Salz hatte die Zusammensetzung C_2 H_5 N_3 O_8.

Bildung des Biurets und der Cyanursäure beim Erhitzen von salpetersaurem Harnstoff. Beim Erhitzen des salpetersauren Harnstoffs bis auf 152° schmilzt er, entwickelt darauf Kohlensäure, Stickstoff und kohlens. Ammoniak. Sobald diese Gase sich entwickeln, steigert sich die Temperatur, auch wenn man die Lampe entfernt,

bis etwa auf 200°. In dem hiernach zurückbleibenden Rückstande findet man viel salpetersaures Ammoniak und etwa zu ein Zwanzigstel von dem angewandten salpetersauren Harnstoff von der Säure, welche Pelouze in diesem Rückstande beobachtete, die aber, wie bereits oben vorausgeschickt wurde, nichts Anderes als Cyanursäure ist, was sich aus folgenden Versuchen ergiebt:

Den nach dem Erhitzen bleibenden Rückstand löste man in Wasser, dem etwas Salpetersäure hinzugesetzt war, um die Kohlensäure aus dem noch beigemengten kohlens. Ammoniak auszutreiben. Aus nicht zu grossen Wassermengen krystallisirt der grössere Theil der Säure beim Erkalten der Lösung aus. Um den darin gelöst bleibenden Rest zu gewinnen, fällt man mit basisch essigsaurem Bleioxyd, zerlegt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff, zieht das Gefällte mit heissem Wasser aus, filtrirt vom Schwefelblei ab und dampft die Lösungen der hierdurch frei gemachten Säure bis zum Syrup ein, worauf man sie beim Erkalten in Krystallen erhält, die durch Umkrystallisiren zu reinigen sind. In der Flüssigkeit, welche man bei diesem Verfahren von dem Bleiessigniederschlage abfiltrirt, verbleibt der beigemengte salpetersaure Harnstoff, aber ausserdem auch das Biuret, das man aus seinem Verhalten zu Kupferoxyd und Kali erkennt, womit es roth wird, wie weiter unten näher angegeben ist.

Die nach dem soeben beschriebenen Verfahren dargestellte Säure hat folgende Eigenschaften. Sie bildet spitze, geschmacklose, zwischen den Zähnen knirschende Blätter, die sich in Alkohol und kaltem Wasser schwierig lösen. In heissem Wasser lösen sie sich leichter; die Lösung röthet Lackmus. Auf Platinblech erhitzt, verflüchtigt sie sich, ohne irgend einen Rückstand zu hinterlassen. Sie verlor bei 100°, oder auch bei längerem Trocknen über Schwefelsäure, 22 p. c. Wasser. In der bei 100° getrockneten Substanz fanden sich ferner 27,94 Kohlenstoff, 2,55 Wasserstoff, 32,81 Stickstoff, welche Zahlen ziemlich genau mit den procentischen nach der Formel $C_6\ H_3\ N_3\ O_6$ übereinstimmen. Die gefundene Menge Wasser entspricht 4 Aeq., wonach sich 21,75 p. c. Wasser berechnen. Ausserdem verhielt sich die Säure zu amoniakalischem salpetersaurem Silberoxyd, essigsaurem Bleioxyd und ammoniakalischem Kupferoxyd und bei der trocknen Destillation genau wie die Cyanursäure.

Mit ammoniakalischem Kupferoxyd gemischt bildet die Cyanursäure nämlich einen violetten Niederschlag, der ein in kaltem Wasser unlösliches, in kochendem Wasser und Ammoniak sehr schwer lösliches cyanursaures Kupferoxydammoniumoxyd ist. Aus der kalten Lösung der Cyanursäure in ammoniakalischem Kupferoxydammoniak scheidet sich dieses Salz als hygroskopisches Pulver, aus der heissen Lösung hingegen in braunen glänzenden Blättchen, allerdings nur in geringer Menge, aus. Die Analyse dieses Kupferoxyd-Ammoniumoxydsalzes ergab:

C	20,29	20,00	6	20,37
H	3,18	3,18	5	2,83
N	32,03	32,03	4	31,69
O	—	—	5	22,64
CuO	22,47	22,38	1	22,47
				100,00.

Ist nun die Cyanursäure, wie sich aus Wöhler's neuerer Untersuchung (Centralbl. 1847. 6.) ergiebt, zweibasisch und von der Formel C_6 H N_3 O_4 + 2 HO, so hat dieses Salz die Zusammensetzung CuO, N H_4 O + C_6 H N_3 O_4.

Das Biuret, C_4 H_5 N_3 O_4 + 2 HO (aus Wasser kryst.), ist, wie bereits angegeben, in der Flüssigkeit enthalten, aus welcher die Cyanursäure mit Hülfe von basisch essigsaurem Bleioxyd ausgefällt war. Man schafft aus dieser Lösung das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff hinweg und dampft ab. Diese filtrirte Flüssigkeit enthält neben dem Biuret noch einen Rückhalt von salpetersaurem Ammoniak, doch ist ersteres schwerer löslich und krystallisirt daher früher aus. Es bildet kleine weisse Krystalle.

Man erhält denselben Körper, wenn man statt des salpetersauren Harnstoffs reinen Harnstoff längere Zeit bei 150—170° geschmolzen erhält. Es entwickelt sich dabei Ammoniak, Wasserdampf und etwas kohlensaures Ammoniak, später setzt sich die von Liebig und Wöhler entdeckte Verbindung C_{12} H_9 N_9 O_4 ab, die Gerhardt und Laurent für Ammelid erklärt haben. Zieht man nun die geschmolzene Masse mit Wasser aus, so bleibt der grössere Theil der letzteren Substanz zurück; essigsaures Blei fällt aus der Lösung Cyanursäure und den Rest jenes Ammelids, und nun liefert die Flüssigkeit, wenn sie eingedampft wird, dieselbe Substanz, wie der salpetersaure Harnstoff. Sie ist durch ihre Reaction auf Kupferoxyd ausgezeichnet. Die Lösung eines Kupferoxydsalzes färbt sich bei Gegenwart von Biuret und von Kali roth, wenn sie gekocht wird.

In conc. Schwefelsäure löst sich das Biuret in der Kälte ohne alle Zersetzung, denn wenn man die Säure mit kohlens. Baryt gesättigt hat, so krystallisirt es unverändert wieder aus. Salpetersäure löst das Biuret gleichfalls, und zwar selbst im Sieden, ohne Zersetzung, durch rauchende Salpetersäure wird es zersetzt. Seine Lösung in Wasser wird nicht durch neutral essigsaures Bleioxyd und ammoniakalisches salpetersaures Silberoxyd gefällt. Auch scheint es sich nicht mit Basen zu verbinden.

Das Biuret löst sich leicht in kaltem Wasser, noch leichter in Alkohol. Seine aus wässriger Lösung anschiessenden Krystalle nehmen, der gegebenen Formel entsprechend, 15 p. c. Wasser auf, die sie in trockner Luft und bei 100° verlieren. Aus Alkohol krystallisirt es in wasserfreien Blättchen. Die Analysen der getrockneten, zum Theil aus Wasser, zum Theil aus Alkohol krystallisirten Substanz ergaben:

C	23,19	23,19	23,30	23,37	23,42	4	23,30
H	4,97	4,85	5,18	4,85	4,75	5	4,85
N	40,59	40,58	—	—	—	3	40,77
O	—	—	—	—	—	4	31,08
							100,00.

Das Biuret entsteht, wie nachstehende Gleichung zeigt, aus dem Harnstoffe auf eine sehr einfache Weise. $C_4\ H_8\ N_4\ O_4$ (Harnstoff) — $NH_3 = C_4\ H_5\ N_3\ O_4$ (Biuret).

Nimmt man an, dass der Harnstoff aus 1 Aeq. Ammoniumoxyd und 1 Aeq. Cyansäure zusammengesetzt sei, so kann das Biuret als eine Verbindung von 2 Aeq. Cyansäure mit 1 Aeq. Ammoniumoxyd betrachtet werden. Betrachtet man den Harnstoff nach Berzelius als Urenoxydammoniak, $C_2\ HNO_2 + NH_3$, so erscheint das Biuret als $2\ (C_2\ HNO_2) + NH_3$. Diesem Ausdrucke zufolge ist die Benennung Biuret gewählt.

Das Product, das aus dem Biuret entsteht, wenn man seine mit einem Kupferoxydsalze versetzte Lösung mit Kali kocht, erhält man beim Abdampfen der Flüssigkeit in kleinen rothen Krystallen; doch gelang es nicht, der letzteren so viel zu gewinnen, dass sie einer Analyse hätten unterworfen werden können. (*Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIII. S.* 271—280.)

Darstellung des Blutlaugensalzes mit Hülfe des Stickstoffs der Atmosphäre nach L. Possoz und A. Boissière.

Pelouze ertheilt der französ. Academie der Wissenschaften folgenden Bericht über die Erzeugung des Cyans und der Cyanverbindungen durch den Stickstoff der Atmosphäre:

Die Bildung von Cyan und die seiner Verbindungen aus dem Stickstoffe der Luft ist zuerst von Desfosses zu Besançon beobachtet. Kürzlich hat man in England angefangen, das Cyan im Grossen aus dem Stickstoff der Luft darzustellen. Es ist dieses das erste Mal, wo der Stickstoffe eine technische Anwendung findet, die in chemischer Hinsicht, ferner für Färbereien, Galvanoplastik, Agricultur etc. in gleichem Maasse interessant ist. Possoz und Boissière haben sich schon seit mehreren Jahren mit der Auflösung der Frage, wie man das Cyan mit Hülfe des atmosphärischen Stickstoffs darstellen könne, beschäftigt nnd bereits 1843 zu Grenelle einen Apparat construirt, mit dessen Hülfe jährlich mindestens 15000 Kilogr. Blutlaugensalz dargestellt werden konnten. Der hohe Preis des Brennmaterials zu Paris und ihre derzeit angewandten Apparate, die sehr viel Reparaturkosten mit sich brachten (Thonröhren von 2,5 Meter Höhe und 6—8 Centim. Dicke, welche die zur Operation erforderliche Wärme nur von Aussen bekommen), nöthigten dieselben, für ihre Fabrikation eine günstigere Gegend zu suchen. Sie fanden Gelegenheit, ihr Unternehmen im Jahre 1844 zu New-Castle-upon-Tyne für

Rechnung einer engl. Compagnie auszuführen. Possoz arbeitete zwei Jahre lang an der Vervollkommnung der Apparate, welche dieser neue Zweig der Industrie forderte, und brachte es dahin, dass man gegenwärtig zu New-Castle zu dem sehr niedrigen Preise von 2 Frc. à Kilogr. täglich gegen 1000 Kilogr. eines Blutlaugensalzes darstellt, das sich durch seine Reinheit und Schönheit auszeichnet. Possoz hat seine Apparate in solcher Vollkommenheit construirt, dass sie mehrere Monate lang der Einwirkung des Kali's und einer bedeutenden Hitze wiederstehen.

Der Apparat besteht in einem verticalen, aus grossen feuerfesten Backsteinen gemauerten Cylinder, der im Inneren 0,5 Meter weit ist. Seine Höhe, so weit er hellroth glühend gemacht wird, beträgt 3 Meter. Quer durch die 0,25 Meter dicken Wandungen sind in Zwischenräumen Oeffnungen angebracht. Der Cylinder wird nun mit zerkleinerten Holzkohlen, die mit 30 Theilen Pottasche auf 100 Theile imprägnirt sind, angefüllt. Eine Pumpe zieht nun durch die kleinen Oeffnungen Stickgas, Kohlensäure etc., die in einen Mantel treten, der den Cylinder umgiebt, und stark glühend erhalten wird. Das Gemenge von Kohle und kohlens. Kali bleibt nun circa 10 Stunden lang in dem Strome dieser Gase, die stark glühend erhalten werden und die Masse ganz und gar durchdringen, indem sie in den verschiedensten Richtungen hineintreten. Die Apparate wirken ununterbrochen fort. Oben wird der Cylinder in dem Maasse gespeist, als eine unten angebrachte Vorrichtung eine bestimmte Menge der mit Cyankalium beladenen Kohlen hinwegnimmt. Letztere fallen in einen gusseisernen Behälter, in welchem sie abgekühlt werden, und gelangen von da in einen zweiten Behälter, in welchem sich Wasser und gepulverter Spatheisenstein befindet. Endlich werden die Kohlen bei Gegenwart von kohlens. Eisenoxydul ausgelaugt und eingedampft, worauf man die Lösungen zur Krystallisation befördert.

Nach diesem Verfahren erhält man für ein gegebenes Gewicht kohlensauren Kali's eine grössere Menge von Blutlaugensalz, als bei der bisher üblichen Methode, wo man Pottasche mit thierischen Materien glühte.

Koke liefert weniger Ausbeute als Holzkohle. Die Gegenwart von Wasserdampf, selbst von geringen Quantitäten, hindert die Entstehung des Cyans. Der Wasserdampf zersetzt das Cyan in seinen Verbindungen zu Ammoniak. Der Stickstoff wirkt hierbei besser, wenn er rein ist, als wenn er mit Kohlensäure oder Kohlenoxyd gemengt ist.

Wiewohl dieser Process eine grosse Menge von zerkleinerter Kohle und ausserdem von Koke als Brennmaterial erfordert, so ist es keinem Zweifel unterworfen, dass nach diesem Verfahren auch ausserhalb England das Blutlaugensalz mit Vortheil dargestellt werden kann. (*Comptes rend. T. XXVI. p.* 203—205.)

Ueber das Guajakharz, von C. F. Schönbein.

Es ist bekannt, dass das Guajakharz durch Einwirkung von Chlor und Untersalpetersäure gebläut wird, und Schönbein hat gezeigt, dass dieses Vermögen besonders dem Brom, Iod und Ozon, ferner den Superoxyden des Mangans, Blei's, Silbers, dem Goldoxyde und der Uebermangansäure, Chromsäure, den unterchlorigsauren Alkalien und dem fein zertheilten Platin zukomme. Im Allgemeinen schrieb Schönbein die Eigenschaft, die Guajaktinctur zu bläuen, denjenigen Materien zu, welche chemisch erregten oder oxylisirten Sauerstoff enthalten. Gewöhnlicher freier Sauerstoff wirkt auf die Harzlösung nicht merklich ein, da sich die Tinctur bei lange Zeit fortgesetztem Schütteln mit Sauerstoff nicht bläut. Die auf irgend eine Weise gebläute Tinctur kann in jedem Falle leicht wieder entfärbt werden. Zu den in Nachstehendem beschriebenen Versuchen diente eine blaue Tinctur, die auf folgende Weise bereitet war. Ein Theil Guajakharz wurde in zehn Theilen gewöhnlichen Weingeists gelöst und die filtrirte Tinctur nachher ein oder zwei Minuten lang mit etwa einem Dreissigstel feingepulvertem Magansuperoxyd geschüttelt und hiernach filtrirt. Die durchgelaufene Flüssigkeit hat das Ansehen einer conc. Lackmustinctur oder einer Indiglösung und färbt in wenigen Tropfen eine Unze Weingeist merklich blau. Im durchfallenden Lichte erscheint die Flüssigkeit blutroth. Beim Zusatze von Wasser fällt ein blaues Harz nieder, das sich in Weingeist wieder mit blauer Farbe löst. Eine solche Tinctur wird auf folgende Weise wieder entfärbt.

Schüttelt man sie mit feinvertheiltem Phosphor, so geht nach Verlauf einiger Minuten jede Spur von blauer Färbung durch Grün in Gelbbraun über. Phosphorhaltiger Aether entbläut die Tinctur fast augenblicklich. Ganz ähnlich, wie Phosphor, wirken leicht oxydirbare Metalle; schüttelt man die Tinctur mit feinzertheiltem Zinn, Eisen, Zink, Kadmium, Arsen u. s. w., so verliert sie ihre blaue Farbe sehr bald, namentlich gilt dieses bei den beiden ersten Metallen. Selen- und Schwefelwasserstoff bewirken die Entbläuung sowohl in wässriger Lösung, als in Gasform mit der Tinctur in Berührung gebracht, sogleich. Schweflige Säure, sowohl in Gasform, als in wässriger Lösung, entfärbt die blaue Tinctur unmittelbar. Eisenoxydul- und Zinnoxydulsalze wirken ebenso. Die alkalischen Salzbasen Kali, Natron, Baryt, Strontian und Ammoniak verwandeln die blaue Farbe der Tinctur in eine gelbgrüne, und folgende Säuren: Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Salpetersäure entfärben, sowohl im conc. Zustande, als im verdünnten, die Guajaktinctur fast augenblicklich. Endlich verlieren die blauen Guajaktincturen ihre Farbe auch von selbst, doch richtet sich die dazu erforderliche Zeitdauer nach der Art und Weise der Bereitung.

Die mit Hülfe von Mangan- und Bleisuperoxyd und von Goldoxyd gebläuten Harzlösungen erhalten sich am längsten, es vergehen einige Stunden, bevor sie ihre gewöhnliche gelbbraune Farbe wieder annehmen. Ungleich schneller verlieren die durch Chlor, Iod, Brom

und Ozon gebläuten Tincturen ihre Farbe, die durch Chlor gebläute am schnellsten, die durch Brom gebläute noch etwas schneller, als die mit Iod behandelte. Am langsamsten entfärbt sich unter diesen Tincturen die, welche mit Iod gebläut wurde. Sie nimmt erst nach einigen Minuten eine gelbbraune Farbe an, während die mit Chlor behandelte schon nach einigen Secunden diese Farbenveränderung zeigt. Mit viel Weingeist verdünnte Tincturen bleiben länger unverändert, als die conc. Tincturen.

Ist die blaue Tinctur, die mit Braunstein dargestellt wurde, durch sich selbst oder durch alle die vor den alkalischen Salzbasen oben aufgezählten Mittel entbläut, in welchem Zustande Wasser daraus ein durchaus nicht mehr blau gefärbtes Harz abscheidet, so nimmt sie ihre blaue Farbe wieder an, wenn man sie von Neuem mit Braunstein, Bleisuperoxyd u. s. w. schüttelt.

Es scheint demnach, so lange man die blaue Farbe als einem Oxydationsproducte angehörig betrachtet, dass die Entfärbung auf einer Reduction beruhe. Was die von selbst eintretende Entfärbung der Tinctur anbetrifft, so hat der Verf. keine Versuche darüber angestellt, welcher der Bestandtheile des Harzes oder der Lösungsmittel in diesem Falle die Reduction bewirkt. Wenn nun aber auch die blaue Farbe durch eine Oxydation irgend eines Stoffes im Harze bedingt sein mag, so bleibt es unentschieden, ob sich mit dem Harze blosser Sauerstoff oder eine Sauerstoffverbindung vereinigt. Schönbein ist der Ansicht, dass das Letztere wahrscheinlicher sei, die blaue Verbindung ist vielleicht eine Verbindung eines Harzbestandtheils mit einem Wasserstoffsuperoxyd (Ozon), derjenigen ähnlich, welche die Stärke mit Iod bildet. Diese Ansicht gründet sich auf folgende Thatsachen.

Reiner unverbundener Sauerstoff verhält sich zur Guajaktinctur fast ganz und gar indifferent. Schüttelt man dagegen eine durch Phosphor möglichst stark ozonisirte Luft oder auf elektrolytischen Wege erhaltenen, ozonhaltigen Sauerstoff mit Guajaktinctur, so verschwindet das Ozon, indem die Tinctur eine blaue Farbe annimmt. Mit dem Thenard'schen Wasserstoffsuperoxyd hat der Verf. noch keine Versuche angestellt, doch ist es nicht zu bezweifeln, dass es die Tinctur ebenfalls blau färben wird. Alle die oben angegebenen Substanzen, welche die blaue Farbe der Guajaktinctur rasch zerstören, sind dieselben, welche auch das Ozon rasch zerstören, indem sie sich auf dessen Kosten rasch oxydiren; dahin gehören Phosphor, oxydirbare Metalle, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure etc.

Ausser diesen Thatsachen sprechen dafür noch einige Analogien, namentlich das Verhalten der blauen Iodstärke zu manchen Reagentien. Die blaue Iodstärke verliert ihre Farbe auch mit der Zeit von selbst, nur ist dazu die Einwirkung des Lichtes erforderlich, und, ebenso wie die Guajaktinctur, auch noch durch die ersteren der oben aufgezählten Reductionsmittel für Guajaktinctur. Alle Mittel aber, welche die Guajaktinctur wieder bläuen, stellen auch die blaue Farbe der Iodstärke wieder her.

Die Entfärbung der Iodstärke durch Phosphor, Eisen etc. **beruht nun ohne Zweifel darauf, dass** diese Substanzen das **Iod aus** der **Iodstärke** hinwegnehmen. In **dieser** Beziehung hat **denn** auch die Vermuthung, dass die **Bläuung des Guajakharzes auf einer Verbindung irgend eines seiner Bestandtheile mit Ozon beruhe, nichts Ungewöhnliches, da sich das Ozon dem Chlor, Iod, Brom durchgehends** so ähnlich verhält.

Es ist indessen dennoch ein Unterschied zwischen dem Verhalten gewisser Substanzen zu blauer Guajaktinctur und blauer Iodstärke. Letztere wird durch Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salzsäure nicht entbläut. Vielleicht liegt dieses Verhalten darin begründet, dass diese Säuren eine grössere Affinität zum Ozon haben, als die Substanz im Guajakharze, mit der sie die blaue Verbindung eingehen, ähnlich wie das Wasserstoffsuperoxyd eine gewisse Affinität zu Säuren äussert.

Was die entbläuende Eigenschaft der Alkalien anbetrifft, so lässt sich deren Wirkung für jetzt nicht wohl erklären; indessen macht Schönbein darauf aufmerksam, dass Bariumsuperoxyd die gebläute Guajaktinctur nicht entfärbt, dass die Lösungen der Alkalien Ozon aufnehmen und dadurch die Fähigkeit erlangen, das Iodkalium zu zersetzen, sobald man sie mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt hat, was reine Alkalien nicht thun.

Nach Allem, was bisher aufgezählt wurde, nimmt Schönbein an, dass die Ursache der Bläuung der Guajaktinctur in einer Verbindung eines Bestandtheils des Guajakharzes mit Wasserstoffsuperoxyd liege. Beim Schütteln von Braunstein, Bleisuperoxyd mit der Tinctur müsste sich demnach Wasserstoffsuperoxyd bilden, wofür sich in der Affinität der Harzsubstanz zum Wasserstoffsuperoxyd (Ozon), ferner in der des Wassers zum Sauerstoffe der Superoxyde und endlich in der Affinität der Oxyde, die durch die Reduction der Superoxyde entstehen, zum Wasser, wohl chemische Gründe genug finden lassen.

Das Vermögen von Chlor, Iod und Brom, die der Verf. für Superoxyde hält, die Guajaktinctur zu bläuen, beruht dann auf derselben chemischen Ursache, welche die Wirkung des Mangans- und Bleisuperoxyds bedingt. In Berührung des Chlors, Iods und Broms mit der Harzlösung, bilden sich die Hydrate des Murium-, Bromium- und Iodiumoxyds (Chlor-, Brom- und Iodwasserstoffsäure) und Wasserstoffsuperoxyd, das sich mit der Harzsubstanz zu der blauen Verbindung vereinigt. (*Poggend. Ann. Bd. LXXIII. S.* 489—497.)

Ueber die Bestimmung der Pyrophosphorsäure und die Zusammensetzung der Kalkphosphate von Raewsky.

Nach dem Verf. kann die Pyrophosphorsäure nach demselben Verfahren bestimmt werden, welches derselbe (Centralbl. 1847 S. 751) für die Phosphorsäure angegeben hat, nur muss man die Pyrophosphorsäure nicht mit neutralem essigsaurem Eisenoxyd, sondern mit Ammoniakeisenalaun fällen. Dem künstlich dargestellten phosphor-

sauren Kalk, den man auch wohl mit dem Namen künstl. Knochenerde bezeichnet hat, kommt die Formel PO_5 3 CaO zu. Der natürliche phosphorsaure Kalk, welcher in den Knochen enthalten ist, hat nicht dieselbe Zusammensetzung, wenigstens fand sich in gewissen Knochen mehr Phosphorsäure, als der Formel PO_5 3 CaO entspricht. Der saure phosphorsaure Kalk, PO_5 CaO, 2 HO, zersetzt sich, wie in neuerer Zeit angegeben ist, durch Weingeist allerdings in freie Säure und ein phosphorsaures Salz, dieses ist aber nicht neutral phosphorsaurer Kalk, sondern eine neue Verbindung von der Formel 2 PO_5 3 CaO 4 HO. Der Niederschlag, den man beim Vermischen einer Chlorcalciumlösung mit der von phosphors. Natron erhält, hat keine constante Zusammensetzung, er variirt, je nachdem man die Methode der Darstellung abändert. Giesst man die Chlorcalciumlösung in die vom phosphorsauren Natron, so hat der Niederschlag die Formel PO_5, 2 CaO 4 HO. Giesst man umgekehrt die Lösung vom phosphorsauren Natron in die vom Chlorcalcium, so hat der Niederschlag die Zusammensetzung PO_5 2 CaO 5 HO. (*Compt. rend. T. XXVI. p.* 206.)

Kleinere Mittheilungen.

Analyse einer sächsischen Nickelspeise, von Schneider. Bei der folgenden von Marchand mitgetheilten Analyse wurde der Kobalt und Nickel nach der kürzlich von Rose angegebenen Methode getrennt. Diese Speise, sächsischen Ursprungs, ist ihres bedeutenden Wismuthgehaltes wegen bemerkenswerth und besteht aus:

Schwefel	2,1823
Wismuth	13,1850
Arsen	35,3190
Eisen	0,9430
Kobalt	3,2620
Nickel	43,2480
Kupfer	1,5680
	99,7373.

(*Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIII. S.* 317.)

Unterscheidung des Eisenoxyds und Eisenoxyduls vor dem Löthrohre, nach Chapman. Man löst auf dem Platindrahte ein wenig Kupferoxyd in Borax so, dass man eine blass gefärbte Perle erhält. Hierauf bringt man die auf Eisenoxydul oder Oxyd zu prüfende Substanz hinein und giebt eine kurze Zeit Reductionsfeuer. Ist das Eisen als Oxydul vorhanden, so wird das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt und man findet alsdann in der erkalteten Probe rothe Streifen oder Flecke. Hierbei ist es möglich, dass man etwas zu lange bläst und somit leicht etwas Kupferoxyd reducirt, woraus eine Unsicherheit in der Probe hervortritt, da man in diesem Falle, auch wenn das Eisen als Oxyd vorhanden ist, die oben benutzte Reaction erhält. Es ist daher zweckmässig, die Probe auf zwei verschiedene Weisen anzustellen. Zu dem Ende färbt man eine zweite Boraxperle mit Kupferoxyd deutlich blau, aber so, dass

sie klar und durchsichtig bleibt, wenn sie kalt ist. Hierauf setzt man die Probe als feines Pulver hinzu, und erhitzt im Oxydationsfeuer so lange, bis die Probe gelöst ist. Ist nun blos Eisenoxyd zugegen so erhält man eine nach dem Erkalten blaugrüne und klare Perle, welche dagegen, wenn Eisenoxydul vorhanden ist, undurchsichtige rothe Flecke bekommt. Natürlicher Weise muss auch diese Behandlung mit Vorsicht geschehen. Gegenwart von Kieselsäure hindert diese Reaction nicht. Unter den Silicaten geben Hedenbergit 3 CaO, 2 SiO_3 + 3 FeO 2 SiO_3, die dunkel gefärbten Hornblenden (CaO, mgO) SiO_3 + 3 FeO, SiO_3, der Lievrit 3 (3 (CaO, FeO), SiO_3) + 2 (Fe_2 O_3, SiO_3) und andere Minerale sehr entschiedene Resultate. (*Chemic. Gaz.* 1848. *p.* 106.)

Analysen von Meerwasser aus verschiedenen Tiefen, von Jackson. Jackson zu Boston hat von Capit. Wilkes in verschiedenen Meerestiefen aufgenommenes Wasser analysirt. Von den Resultaten wurden zunächst die folgenden in der 9. Sitzung der *American Association of Geologists and Naturalists* zu Boston mitgetheilt.

I. ist Meerwasser von 1,026 spec. Gew. bei 60° F. aus der Tiefe von 100 *fathoms* unter 63° 18′ S. Breite und 55° W. Länge. Temperatur am Meeresspiegel 31°, in der Tiefe 30°. Am 4. März 1839.

II. ist Meerwasser von 1,0275 spec. Gew. bei 60° F. aus der Tiefe von 450 *fathoms* unter 17° 54′ S. Breite und 112° 53′ W. Länge. Temperatur am Meeresspiegel 74° F., in der Tiefe 44,5°. Am 29. Juli 1839.

Es enthält 1 Volum Wasser, was den Raum von 1000 Gran destillirten Wassers einnimmt:

	I.		II.
Feste Salze	36,00	Gran	37,90
	darin:		
Chlor	20,73	—	20,40
Schwefelsäure	1,29	—	2,43
Kohlensäure	1,29	—	0,68
Phosphorsäure	0,06	—	0,09
Natron und Natrium	10,12	—	10,76
Talkerde	1,64	—	2,48
Kalk	0,83	—	1,06
Eisenoxyd	Spur.		Spur.

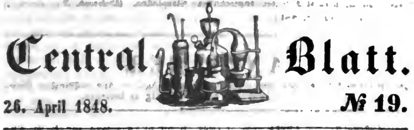
(*Sillim. americ. Journ.* 2 *R. Vol. V. p.* 47.)

Eine Methode, weithalsige Flaschen bei Arbeiten mit Gasen zu verschliessen, nach Th. Taylor. Jedermann kennt die Mühe, die es macht, weithalsige Flaschen, durch deren Verschluss Gasleitungsröhren geführt werden, luftdicht zu verschliessen. Taylor wendet in solchen Fällen Glasflaschen an, deren Mündungsrand eben geschliffen wird. Ueber die Mündung und den Rand legt man nun ein Kautschukblatt, das mittels eines scheibenrunden hölzernen Deckels von $^1/_4$ — $^1/_2$ Zoll Dicke auf den Hals der Flasche aufgedrückt wird. Ein Messingbügel, dessen umgebogene Enden unter den Rand der Flasche greifen, wird mit Hülfe einer in seiner Mitte befindlichen Schraube, die auf den Holzdeckel drückt, quer über letzteren gespannt, und presst somit das Kautschukblatt fest auf den Glasrand. In dem Holzdeckel sind für die Gasleitungsröhren passende Oeffnungen angebracht, in die man die Röhren einkittet. Die entsprechenden Löcher im Kautschuk macht man kleiner, so dass letzteres sich eng an die durchgesteckten Röhren anschliesst. In solchen

Fällen, wo Kautschuk sich der Beschaffenheit mancher Gase wegen nicht anwenden lässt, nimmt man statt dessen angeschliffene Glasplatten. (*Philosoph. Mag. Journ. of Sc. 3 R. Vol. XXXI. p. 393.*)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Pharmaceutisches



Central Blatt.

26. April 1848. № 19.

Redaction: Dr. W. Knop.

Ueber Meteormassen; Zusammensetzung der — von Juvenas, nach C. Rammelsberg, und der — von Braunau, nach N. W. Fischer.

Der am 13. Juni 1831 zu Juvenas im Departement Ardèche gefallene Meteorstein ist von Vauquelin u. Laugier analysirt. Die Analysen beider Chemiker dürfen gegenwärtig, da sie nach älteren, jetzt als ungenügend erkannten Methoden ausgeführt wurden, nicht mehr als zuverlässig betrachtet werden. Rammelsberg hat diesen Meteorstein, über welchen wir G. Rose eine sehr wichtige Untersuchung verdanken, von Neuem untersucht, und stellt den Resultaten seiner Untersuchung die folgenden der mineralogischen Untersuchung von G. Rose voran. Das Meteoreisen von Juvenas enthält einen braunschwarzen krystallisirten Gemengtheil, den G. Rose als Augit erkannte. Einen zweiten weissen feldspathartigen Gemengtheil musste derselbe, den bis dahin über diesen Körper vorliegenden Bestimmungen und einigen von G. Rose selbst angestellten chemischen Prüfungen zufolge, für Labrador halten. Ausserdem erkannte G. Rose noch Magnetkies in diesem Meteore. Shepard hat kürzlich angegeben, dass jener feldspathartige Gemengtheil Anorthit sei, wofür sich G. Rose früher, in Folge der von Laugier gemachten Bemerkung, dass dieser feldspathartige Körper von Salzsäure nur schwierig angegriffen werde, nicht entscheiden konnte, da der Anorthit ziemlich leicht durch Salzsäure zersetzt wird. Die Untersuchung von Ram-

melsberg bestätigt indessen die Behauptung Shepard's und zeigt, dass dieser Meteorstein ein Gemenge von etwa 36 p. c. Anorthit, 60 p. c. Augit, 1,5 p. c. Chromeisen, ¼ p. c. Magnetkies und vielleicht kleinen Mengen von Apatit und Titanit ist. Der Meteorstein bestand aus 36,77 p. c. durch Säuren zersetzbarer, und aus 63,23 p. c. durch Säuren nur sehr wenig veränderter Minerale. Unter den folgenden Analysen ist A. die des von Säuren zerlegbaren Theiles (hauptsächlich Anorthits), C. die des von Säuren unzerlegbaren Theiles (vorzugsweise Augits). Unter B. ist eine Analyse des Anorthits vom Vesuv von Abich zur Vergleichung, und unter D. sind die Bestandtheile des ganzen Meteorsteins von Juvenas, so wie sie Rammelsberg fand, zusammengestellt.

	A.	B. Anorthit vom Vesuv. Abich.	C.	D.
Kieselsäure	44,38	44,12	52,07	49,23
Thonerde	33,73	33,12	0,24	12,55
Eisenoxyd	3,29	0,70	—	1,21
Eisenoxydul	—	—	30,81	20,33
Eisen	—	—	—	0,16
Kalkerde	18,07	19,02	5,68	10,23
Talkerde	0,36	0,56	9,98	6,44
Natron	1,03	0,17	0,41	0,63
Kali	0,33	0,25	—	0,12
Phosphorsäure	0,54	—	—	0,28
Titansäure	—	—	0,16	0,10
Chromeisen	—	—	2,13	Cr_2O_3 0,24
Schwefel	—	—	—	} 0,09
Schwefeleisen FeS	0,71	—	—	
	102,44	100,04	101,48	101,61.

Fischer hat in seiner früheren Mittheilung über das Braunauer Meteoreisen (Centralbl. 1847. S. 927) eines besonderen Gemengtheils desselben, der beim Auflösen der Masse in Salzsäure in glänzenden Schuppen ungelöst zurückbleibt, Erwähnung gethan. Zur näheren Untersuchung dieses Gemengtheils behandelte derselbe nochmals 70 Grm. von jenem Meteore mit mehrmals erneuten Mengen Salzsäure. Zuletzt wurde der unlösliche Rückstand mit Salzsäure gekocht, bis diese nichts mehr aufnahm, wonach das in Rede stehende Mineral, dem die Wiener Mineralogen bereits den Namen Schreibersit ertheilt haben, im Rückstande blieb. Dieser Rückstand bestand aus den sehr dünnen grauweissen, sehr glänzenden und spröden, zuweilen deutlich rechteckigen Blättchen des Schreibersit's, einem grauweissen Pulver derselben Substanz, und aus einem schwarzen glanzlosen Pulver von ganz anderer Natur, welches durch Abschlämmen von den ersteren Gemengtheilen getrennt wurde. Aus 70 Grm. des Braunauer Meteors wurden 0,424 Grm. dieser Substanz erhalten, wobei allerdings eine nicht unbedeutende Menge durch das Abschlämmen verloren ging. Die Analyse des Schreibersits ergab:

Eisen	56,430
Nickel	25,015
Phosphor	11,722
Chrom	2,850
Kohlenstoff	1,156
Kieselsäure	0,985
	98,158.

Den in Hinsicht des Braunauer Meteoreisens ermittelten Thatsachen zufolge besteht es, wie alle anderen bis jetzt genauer untersuchten, aus 3 Hauptbestandtheilen, nämlich: 1) aus 95—98 p. c. meteorischen Eisens, 2) aus etwa 1 p. c. einer chemischen Verbindung von Einfachschwefeleisen und Nickel und 3) aus Schreibersit.

Das meteorische Eisen enthält Nickel, Kobalt und noch geringere Mengen von Chlor, Calcium, Magnium u. s. w. Das unter 2) angeführte Mineral enthält geringe Mengen von Chrom, Kohle und Kieselerde und findet sich immer nur an einigen Stellen, d. h. nicht gleichmässig durch die ganze Meteormasse vertheilt. Der Schreibersit findet sich gewiss in allen Meteoren, wenn schon er bis jetzt nur aus einigen dargestellt ist, und ist der Grund der Widmannstädten'schen Figuren. Die Analysen dieses Minerals geben als Hauptbestandtheile übereinstimmend Eisen, Nickel und Phosphor an, unter welchen das Eisen stets überwiegend ist. Die Verhältnisse derselben zu einander weichen den analytischen Resultaten zufolge zwar bei verschiedenen Meteormassen ab: in den aus dem Pallas'schen Meteore ausgeschiedenen Schuppen fand Berzelius 48,67 Eisen, in denselben aus dem Arvaer Meteore fand Patera 87,2 Eisen. In den Schuppen aber, die Berzelius aus dem Bohumilitzer und aus dem Ellbogner Meteoreisen abschied, fand er ziemlich übereinstimmende Mengen, in ersterem nämlich 65,987 Eisen, 15,008 Nickel u. 14,023 Phosphor, in letzterem 68,11 Eisen, 17,72 Nickel u. 14,17 Phosphor. Man darf daher wohl annehmen, dass dieser Körper eine bestimmte Zusammensetzung habe, und dass die Abweichungen der Analysen in der Schwierigkeit, denselben rein zu erhalten, begründet liegen. Alle drei Bestandtheile des Meteoreisens sind krystallisirt und magnetisch, die Hauptmasse und die Blättchen indessen nur retractorisch, das Schwefeleisen hingegen zugleich attractorisch. (*Poggend. Ann. Bd. LXXIII. S. 585—594.*)

Ueber die Bildung zweier Alkaloide aus dem Nitrocumen u. Binitrocumen, von A. Cahours.

Cahours hat in einer früheren Abhandlung schon angegeben, dass man, je nachdem Cumen (Cumol) = C_{18} H_{12} mit Salpetersäure allein, oder mit einem Gemische von rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt wird, die Verbindungen C_{18} H_{11} NO_4 und C_{18} H_{10} $(NO_4)_2$ erhält, denen nach der Bezeichnung Gerhardt's die Namen

Cumène nitrique und *Cumène binitrique* zukommen. CAHOURS hat beide Körper mit Schwefelwasserstoffschwefelammonium behandelt, und dabei zwei Alkaloide, die dem Anilin und Nitranilin entsprechen, erhalten. (Das erstere ist dasselbe, was bereits von NICHOLSON [s. dies. Jahrg. S. 183] auf demselben Wege dargestellt und mit dem Namen Cumidin belegt wurde. NICHOLSON gab dafür die Formel $C_{18}H_{13}N$, die CAHOURS gegenwärtig gleichfalls annimmt; doch hat CAHOURS keine Analyse vom Cumidin oder seinen Verbindungen angestellt. D. Red.)

Den Hauptgegenstand der Abhandlung macht die aus dem Binitrocumen (Binitrocumol) entstehende Base aus, die man nach dem ZININ'schen Verfahren leicht erhält. CAHOURS nennt sie dem Nitranilin analog Nitrocumin, während er das NICHOLSON'sche Cumidin mit dem Namen Cumin belegt. Der von NICHOLSON eingeführten Benennung seiner Base zufolge würde die von CAHOURS den Namen Nitrocumidin führen müssen.

Das Nitrocumidin, $C_{18}H_{12}(NO_4)N$ (Nitrocumin CAHOURS), kann man als ein Cumidin ($C_{18}H_{13}N$) betrachten, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Untersalpetersäure vertreten ist. Es erscheint in reinem Zustande in der Gestalt gelblicher Schuppen und bildet mit mehreren Säuren sehr gut krystallisirbare Salze. Das Nitrocumidin schmilzt unter 100° und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer krystallinisch strahligen Masse. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Trocken destillirt erleidet es theilweise eine Zersetzung, der grössere Theil aber destillirt ohne Veränderung über. Seine Reaction auf Lackmus ist nur schwach alkalisch, doch neutralisirt es die stärksten Säuren vollkommen. Die Analyse der Substanz ergab:

C	59,79	18	=	108	60,0
H	6,63	12	=	12	6,7
N	15,71	2	=	28	15,6
O	—	4	=	32	17,7
				180	100,0.

Schwefelsaures Nitrocumidin, $C_{18}H_{12}N_2O_4, SO_3 + 2HO$, erhält man durch Auflösen der reinen Base in verdünnter heisser Schwefelsäure. Beim Abkühlen der Lösung scheidet sich die Verbindung in langen starkglänzenden Prismen aus, die man sehr leicht zu einem feinen Pulver zerreiben kann.

Andere Salze sind noch das salpetersaure, in asbestähnlichen Nadeln krystallisirende, und das oxalsaure, nadelförmig krystallisirende Nitrocumidin. Ferner das Chlorplatinchlornitrocumidin, das sich in orangegelben Nadeln aus seiner Lösung ausscheidet.

Das Brom wirkt sehr heftig auf Nitrocumidin ein und erzeugt einen krystallisirbaren Körper, der keine basischen Eigenschaften mehr hat.

Benzoylchlorid, das in der Kälte keine Wirkung auf Nitrocumidin hat, reagirt bei 50—60° darauf sehr heftig; man erhält ein

Product, das nach dem Waschen, zuerst mit angesäuertem, dann mit alkalischem und zuletzt mit reinem Wasser sich leicht in siedendem Alkohol löst und beim Erkalten fast vollständig aus dieser Lösung wieder ausscheidet. Es erscheint dann in weissen glänzenden Nadeln. Diese Substanz hat die Zusammensetzung $C_{32}\ H_{16}\ N_2\ O_6 = C_{14}\ H_5\ O_2,\ C_{18}\ H_{11}\ N_2\ O_4$. Drückt man die Formel des Nitrocumidins $C_{18}\ H_{12}\ N_2\ O_4$ durch das Symbol CN aus, so ist $CN - H = C_{18}\ H_{11}\ N_2\ O_4$, und es lässt sich diese Reaction mit der bei der Entstehung des Amids aus Ammoniak $Am - H = NH_2$ in Einklang bringen. Der erstere Ausdruck $C_{14}\ H_5\ O_2,\ C_{18}\ H_{11}\ N_2\ O_4$ ist daher in der Cumolreihe das Analogon vom Benzamid und Benzanilid.

Das Cinnamyl- und Cumylchlorid geben mit Nitrocumidin der vorigen entsprechende Verbindungen.

Das Cumen (Cumol) verhält sich daher dem Benzen (Benzol) ganz ähnlich; es existirt dem Nitrobenzen und Binitrobenzen entsprechend ein Nitrocumen und Binitrocumen, aus denen man durch Behandeln mit Schwefelwasserstoffammoniak die dem Anilin und Nitranilin correspondirenden Verbindungen, das Cumidin und Nitrocumidin, darstellen kann. (*Compt. rend. T. XXVI. p. 315—318.*)

Zusammensetzung des Salzes, der Soolen, Soolmutterlaugen und Pfannensteine der würtembergischen Salinen, von Herm. Fehling.

Die letzteren Jahrgänge des Centralblattes enthalten bereits eine nicht unbedeutende Anzahl von Analysen verschiedener Soolen, Soolmutterlaugen und Pfannensteine. Kürzlich hat Fehling eine sehr ausführliche Bearbeitung der würtembergischen Salinen unternommen und in einem besonderen sehr lehrreichen Werke herausgegeben. Wir halten es der Vollständigkeit unserer Zeitschrift wegen für erforderlich, die anlytischen Resultate der Untersuchungen Fehling's hier mitzutheilen. In Tab. I. bezeichnet A. bei der Saline Clemenshall ein weisses, und B. ein zweites kaum etwas gröberes Salz. Bei der Saline Wilhelmsglück bezeichnet A. Steinsalz von einem sehr reinen, durchsichtigen Stücke, B. Steinsalz von einem etwas mehr körnigen und gefärbten, auch etwas thonhaligen Stücke, und C. eine dritte, der vorigen ähnliche Probe.

I. Zusammensetzung des Koch- und Steinsalzes in 100 Theilen, nach FEHLING.

	Friedrichshall.			Clemenshall.		Wilhelmsglück. Steinsalz.				Schw. Hall.	Sulz.	Rottenmünster.			Schwenningen.			
	Feinkörnig Kochs.	Mittelgrobes Salz.	Grobkörnig Salz.	A.	B.	Steinsalz in Stücken. A.	B.	C.	Gemahlenes Steins.	Kochsalz.	Kochsalz.	Siedsalz.	Dampfsalz.	Bordsalz.	Feinkörniges Siedsalz.	Grobkörniges Siedsalz.	Dampfsalz.	Bordsalz.
Chlornatrium	97,353	92,190	97,482	96,714	96,686	99,97	98,364	98,8156	98,9459	98,900	96,2077	98,1617	96,3659	96,0747	96,5050	97,8010	92,7806	95,3833
Schwefelsaur. Natron	0,009	0,004	0,030	0,081	0,035	—	0,035	—	—	0,005	—	0,1602	0,0063	0,1684	[illegible]	—	—	—
Schwefelsaurer Kalk	0,934	0,818	0,695	1,176	1,347	0,02	0,549	0,1134	0,1600	0,498	1,6322	1,1757	1,7320	2,0480	1,4136	0,3031	1,4457	2,9438
Kohlensaurer Kalk	0,016	0,016	0,003	0,040	0,050	—	0,516	0,1630	0,0700	0,003	0,0343	0,0656	0,0757	0,1117	0,0845	0,0050	0,0445	0,2241
Chlorcalcium	—	—	—	—	—	—	—	0,0192	0,0203	—	0,0253	—	—	—	—	0,0857	0,0806	0,0091
Kohlensaure Bittererde	—	—	—	—	—	—	0,128	0,1540	0,1010	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Thon	—	—	—	—	—	0,01	0,534	0,8050	0,5970	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Wasser	1,488	6,972	1,790	1,789	1,862	—	—	—	—	0,602	2,1006	0,4388	1,8201	1,5972	1,9909	1,8052	5,6486	1,3497

II. Zusammensetzung der Soolen in 100 Theilen, nach FEHLING.

	Friedrichshall.	Clemenshall.	Hall.	Sulz.	Rottenmünster.	Schwenningen. Bohrloch II.	Schwenningen. Bohrloch V.
Spec. Gew. =	1,2028	1,2051	1,1990	1,1845	1,2026	1,1967	1,2003
Chlornatrium	25,5625	25,9021	25,7180	23,4733	25,6251	25,1570	25,2794
Schwefelsaures Natron	—	0,0197	0,0289	—	0,0051	—	—
Schwefelsaurer Kalk	0,4374	0,4445	0,1705	0,5080	0,4613	0,4652	0,4353
Chlorcalcium	—	—	—	—	—	0,0134	0,0276
Kohlensaurer Kalk	0,0100	0,0195	0,0037	0,0162	0,0297	0,0290	0,0278
Schwefelsaure Bittererde oder Chlormagnium	0,0280	—	—	—	—	—	—
Wasser	73,9621	73,6142	74,0789	76,0025	73,8788	74,3354	74,2099
oder 1 Pfd. = 7680 Gran enthält:							
Chlornatrium Gran.	1963,2	1989,2	1975,1	1802,7	1968,0	1932,0	1941,4
Schwefelsaures Natron "	—	1,5	2,2	—	0,4	—	—
Schwefelsauren Kalk "	33,6	34,1	13,0	39,0	35,4	35,7	34,9
Chlorcalcium "	—	—	—	—	—	1,0	2,1
Kohlensauren Kalk "	0,7	1,5	0,2	1,2	2,3	2,2	2,1
Schwefelsaure Bittererde oder Chlormagnium "	2,1	—	—	—	—	—	—
Wasser "	5680,4	5653,7	5689,5	5837,0	5673,9	5709,1	5699,5

III. Zusammensetzung der Mutterlaugen in 100 Theilen, nach Fehling.

	Gewöhnliche Mutterlaugen der Salinen.							Concentrirte Mutterlaugen.					
	Friedrichshall.	Clemenshall.		Hall.	Sulz.	Rottenmünster.	Schwenningen.	Friedrichshall.		Clemenshall.		Wimpfen.	Kreuznach.
Spec. Gewicht =	1,2028	1,2080	1,2081	1,2058	1,2066	1,2070	1,2066	1,21432	1,2555	1,2140	1,2384	1,2210	1,3176
Chlornatrium	24,490	24,8232	25,6791	25,837	25,271	25,0080	24,9122	20,5392	10,005	20,932	11,908	15,520	0,389
Bromnatrium	0,024	0,0428	0,0225	—	0,017	0,0257	0,0135	0,1931	0,749	0,241	0,703	0,232	0,689
Schwefelsaures Natron	—	—	—	0,002	—	—	—	—	—	—	—	1,968	—
Chlorkalium	—	—	—	—	—	—	—	0,2839	1,229	0,900	2,820	—	2,383
Chlorcalcium	0,231	0,4770	0,0355	—	0,116	0,4381	0,6444	1,4686	4,898	0,806	2,175	—	25,703
Schwefelsaurer Kalk	0,421	0,3400	0,5275	0,415	0,468	0,3317	0,3037	0,1940	0,097	0,311	0,185	—	—
Chlormagnium	0,519	0,6610	0,3056	—	0,531	0,5138	0,4039	3,1840	9,863	3,526	9,520	8,414	33,758
Schwefelsaure Bittererde	—	—	—	0,071	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Wasser	74,315	73,6560	73,4298	73,675	73,597	73,6827	73,7217	74,1372	73,159	73,284	72,659	73,966	67,068
oder 1 Pfd. = 7680 Gran enthält:													
Chlornatrium . . . Gran.	1880,8	1906,4	1972,2	1984,3	1940,8	1920,6	1913,3	1577,4	768,3	1607,6	914,5	1191,9	29,9
Bromnatrium „	2,0	3,3	1,7	—	1,4	2,0	1,0	14,8	57,5	18,5	53,9	47,9	52,9
Schwefelsaures Natron „	—	—	—	0,1	—	—	—	—	—	—	—	151,1	—
Chlorkalium „	—	—	—	—	—	—	—	21,9	94,3	69,1	216,0	—	145,0
Chlorcalcium „	17,7	36,6	2,7	—	8,9	33,6	49,5	112,8	375,1	61,9	167,0	—	1974,0
Schwefelsauren Kalk „	32,3	26,1	40,5	31,9	35,9	25,5	23,3	14,9	7,4	23,8	14,2	—	—
Chlormagnium „	39,9	50,8	23,5	—	40,8	39,4	31,0	244,5	757,5	270,7	731,1	646,2	288,6
Schwefelsaure Bittererde „	—	—	—	5,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Wasser „	5707,3	5656,8	5639,4	5658,2	5652,2	5658,9	5661,9	5693,8	5616,9	5628,4	5582,7	5673,0	5153,6

IV. Zusammensetzung der Pfannensteine, nach H. Fehling und G. Roser.

	Friedrichshall.	Saline bei Hall.	Saline bei Sulz.	Saline Wilhelmshall bei Rottenmünster.	Saline Wilhelmshall bei Schwenningen.
Chlornatrium	45,98	6,15	51,22	75,34	86,79
Chlorcalcium	0,05	—	1,55	0,24	0,02
Chlormagnesium	0,61	—	0,50	0,64	—
Schwefelsaures Natron	—	14,27	—	—	—
Schwefelsaurer Kalk	50,56	63,05	43,33	21,10	9,44
Kohlensaurer Kalk	—	10,00	—	—	—
Kohlensaure Talkerde	—	0,57	—	—	—
Eisenoxyd	0,72	2,75	1,50	0,58	0,11
Thonerde					—
Thon	2,08	0,26	1,90	2,10	2,74
Wasser		2,95			
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

(*Untersuchung der Soolen, des Stein- und Kochsalzes und der Mutterlaugen der württemb. Salinen, v. H. Fehling. Stuttg.* 1847.)

Zur Kenntniss der Eisenweinsteine, von Th. Marsson.

Marsson hat eine Untersuchung über die Eisenweinsteine, namentlich in Bezug auf die Constitution der *Globuli tartari ferruginosi* und des *Tartarus ferruginosus*, angestellt. Seine Resultate führen zu dem Schlusse, dass bei auf verschiedene Weise abgeänderter Behandlung von Eisen oder auch Eisenoxyd mit Weinstein und Wasser keine constante Verbindung erhalten werden kann. Das Eisenoxyd wird zum Theil und unter Zersetzung der Weinsäure reducirt, was namentlich in der Wärme eintritt. Wo metallisches Eisen mit Weinstein behandelt wird, oxydirt sich einerseits das zuerst gebildete Eisenoxydul höher, worauf aber auch sogleich eine theilweise Zersetzung der Weinsäure eintritt. Daher sind auch die Mengen Eisen, die ein gegebenes Gewicht Weinstein löst, veränderlich.

I. Mit Eisen bereiteter Eisenweinstein. Zur Ermittelung der Quantitäten Eisen, die von einer bestimmten Menge Weinstein aufgelöst werden, brachte der Verf. reinen, mit Wasser angerührten Weinstein bei verschiedenen Temperaturen mit eisernem Klaviersaitendraht in Berührung. Die aufgelösten Eisenmengen wurden durch Wägungen des rückständigen mit Wasser abgespülten Drahtes bestimmt. Man erneuerte den Draht oft, damit der angegriffene immer noch fest genug blieb, um sich gehörig abwaschen zu lassen, und setzte die Behandlung so lange fort, bis der zuletzt mit dem Weinsteine digerirte Draht keinen Verlust mehr erlitt. Es lösten sich bei folgenden sechs Versuchen auf 100 Th. Weinstein:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
p. c. Eisen:	19,20	14,02	20,13	18,57	21,11	20,94
In Tagen:	15	25	25	22	23	22.

Bei Versuch I. war die Temperatur ungleich, zuweilen dem Siedepuncte nahe, die Wassermenge gering. Die verdunstende Menge desselben wurde durch neues ersetzt. Bei Vers. II. wurde sogleich viel Wasser und die ungleiche Temperatur eines Sandbades angewandt. Die Masse liess man bei der Behandlung mehrmals ganz zur Trockne kommen, worauf man sie wieder mit viel Wasser verdünnte. Bei Vers. III. war das Gemisch von Wasser und Weinstein breiartig, die Temperatur gewöhnlich, nur gegen Ende wandte man erhöhte Temperatur an, die den Siedepunct des Wassers nicht ganz erreichte. Bei Vers. IV. war das Gemisch breiartig, die Temperatur etwas erhöht (warm). Bei Vers. V. war das Gemisch breiartig, die Temperatur 16—28°, gegen Ende höher. Bei Vers. IV. wurde der Weinstein mit Wasser zu einem dünnen Brei angemacht und bei 20—50° digerirt. In der neuen preuss. Pharmakopöe ist die alte Vorschrift zur Bereitung der *Globuli tartari ferruginosi*, welches Präparat darin unter dem Namen *Ferro-Kali tartaricum* aufgenommen ist, beibehalten, nach welcher auf 1 Th. Eisen 4 Th. Weinstein kommen. Die Eisenmenge ist nach obigen Versuchen zu gross, wenn sie vollkommen gelöst sein soll, das Präparat muss daher me-

tallisches Eisen oder Aethiops enthielten: 1 Th. Eisen auf 5 Th. Weinstein, welches Verhältniss fast 2 Aeq. Weinstein auf 3 Aeq. Eisen entspricht, würde mit den obigen Zahlen besser übereinstimmen.

In dem Producte der Einwirkung von Weinstein auf Eisen erkennt man unmittelbar zwei verschiedene Verbindungen; die eine ist in Wasser leicht löslich, die andere unlöslich. Das Gemenge beider Verbindungen wurde im Wasserbade eingetrocknet und die Gewichtszunahme, welche der Weinstein durch das aufgenommene Eisen erhielt, bestimmt. Die bei den oben angeführten Versuchen erhaltenen und wiederum auf 100 Theile Weinstein berechneten Ausbeuten betrugen:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
101,25	88,49	107,12	99,70	107,87	105,84.

Die im Weinstein enthaltene Menge von basischem Wasser beträgt 4,76 p. c. Rechnet man diese ganze Menge ab, und nimmt man z. B. bei Vers. V. an, dass die 21 p. c. von aufgelöstem Eisen sich nur in Oxydul verwandelt haben, so würde die damit verbundene Sauerstoffzunahme schon 6,5 p. c. betragen, und es müssten, der Rechnung zufolge, 127,5 − 4,67 p. c. Ausbeute erhalten sein, während, wie unter No. V. angegeben ist, nur 107,87 erhalten wurden. Hierbei versteht es sich von selbst, dass die durch Oxydation des Eisens bedingte Gewichtszunahme auch grösser ist als oben angenommen wurde, weil das Eisen sich wenigstens theilweise höher oxydirt als bis zum Oxydul. Bei den übrigen Versuchen stellt sich dieses Verhältniss noch auffallender heraus, in No. II. wurden z. B. nur 88,49 p. c., also ungefähr 26 p. c. weniger Ausbeute erhalten als das Gewicht der zur Bereitung angewandten Substanzen betrug.

Der Verf. schreibt diesen Verlust einer Zersetzung der Weinsäure zu, die bei der Einwirkung des Eisens, oder eines seiner Oxyde, auf diese Säure eintreten muss. Diese Zersetzung scheint mit der Temperatur in einem gewissen Verhältnisse zu stehen. Bei denjenigen Versuchen nämlich, bei welchen gleich zu Anfange eine höhere Temperatur und eine grössere Menge Wasser angewandt wurde, ist der Verlust an Weinsäure grösser und daher die Menge des aufgelösten Eisens geringer ausgefallen. Eine solche Zersetzung ist nicht ganz zu vermeiden, doch scheint sie den Versuchen III. V. VI. zufolge im geringeren Maasse einzutreten, wenn die Digestion im Anfange bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen wird.

Die Producte der bisher beschriebenen sechs Versuche wurden mit Ausnahme des mit I. bezeichneten dazu verwandt, das Verhältniss des löslichen Salzes zum unlöslichen dem Gewichte nach zu bestimmen. Die Massen wurden mit kaltem Wasser ausgelaugt, das Filtrat abgedampft und wieder bei 100° getrocknet und gewogen. Diese Methode liefert nur approximative Bestimmungen, welchen zufolge die verschiedenen, in Nachstehendem mit denselben Nummern wie oben bezeichneten Proben in 100 Theilen enthielten:

	II.	III.	IV.	V.	VI.	
Lösliches Salz	53,92	51,71	65,51	64,48	58,43	p. c.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich kein directer Zusammenhang mit denen, welche die Quantität des gelösten Eisens ausdrücken.

Bildung des löslichen und unlöslichen Salzes. Während sich das Eisen in der Flüssigkeit, womit man den Weinstein angerührt hat, unter Wasserstoffentwickelung auflöst, scheidet sich ein weisses Pulver ab, das weinsaures Eisenoxydul oder auch vielleicht ein Doppelsalz desselben mit weinsaurem Kali ist. Dieses Pulver kann man kaum vom Weinsteinpulver trennen, auch oxydirt es sich an der Luft sehr leicht, so dass die Darstellung eines zur Analyse geeigneten Materials Schwierigkeiten hat. Ein Theil dieser zuerst sich unlöslich ausscheidenden Verbindung geht nun nach und nach wieder durch weitere Einwirkung der Substanzen und Luftzutritt in den löslichen Eisenweinstein über, während sich die Flüssigkeit immer mehr dunkel grünlichbraun färbt. Zu gleicher Zeit aber schlägt sich auch der unlösliche Eisenweinstein in anfangs weissgrünlichen käsigen Flocken nieder, was bis zu Ende der Behandlung fortzudauern scheint. Nach dem Auswaschen hat dieser Niederschlag eine grünlichgraue Farbe, die beim Trocknen durch Oxydation des Eisens in eine gelbe übergeht. In diesem Zustande lösen sich geringe Mengen davon in Wasser mit gelblicher Farbe auf.

Der unlösliche Eisenweinstein ist, wie die unten aufgeführten Zahlen zeigen, ein Product von sehr veränderlicher Zusammensetzung. Es scheint indessen, den Reactionen mit Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid zufolge, dass er vorzugsweise Eisenoxydul enthält. Zu den zur Kali- und Eisenbestimmung angestellten Analysen wurden Substanzen verschiedener Bereitungen angewandt; das Eisen wurde dabei als Oxyd bestimmt. Es wurden gefunden:

Eisenoxyd	34,39	35,62	35,54	34,82	37,39	37,48	p. c.
Kali	21,59	19,01	19,33	20,55	17,26	17,49	„

Der lösliche Eisenweinstein zeigte bei den verschiedenen Bereitungen ebenfalls keine constante Zusammensetzung. Hat man ihn aus der rohen Stahlkugelmasse durch Auslaugen mit Wasser ausgezogen und dampft man die filtrirte Lösung zur Trockne, so löst sie sich in Wasser nachher nicht wieder klar auf. Giesst man dann nach dem Absetzen der Flüssigkeit dieselbe vom Bodensatze ab und dampft sie wieder ein, so hinterlässt sie beim Auflösen nachher wiederum einen unlöslichen Rückstand. Man kann vier- bis fünfmal auflösen und abdampfen, bevor die letzte Masse sich im Wasser löst, ohne nach einiger Ruhe einen Niederschlag abzusetzen. Diese Abscheidung von Unlöslichem beruht auf einer Zersetzung der ursprünglich in der Lösung enthaltenen Salze. Es wurden einige Analysen von solchen Präparaten gemacht, die durch wiederholtes Eindampfen und Wiederauflösen zuletzt eine Flüssigkeit gegeben hatten,

die auch bei längerem Stehen nichts mehr absetzte. Bei 100° getrocknet, ergaben die Analysen:

	I.	II.	III.	IV.
Eisenoxyd	23,07	23,06	25,39	25,96 p. c.
Kali	30,40	30,36	29,08	29,53 „

100 Theile Weinstein hatten bei der Bereitung der zu Analyse I. u. II. dienenden Substanz 18,57 p. c., bei der zu Analyse III. verwandten 21,11 p. c., bei der zu Analyse IV. verwandten 20,94 p. c. Eisen aufgelöst. Dieser lösliche Eisenweinstein zeigt daher, so wie die Menge des gelösten Eisens grösser wurde, auch einen grösseren Eisen- und geringeren Kaligehalt.

II. Den mit Eisenoxyd bereiteten Eisenweinstein, *Tart. ferruginosus s. martiatus*, so wie er von der preuss. Pharmakopöe zum innerlichen Gebrauche bestimmt worden, stellte der Verf. aus *Cremor tartari* und mittels Kali aus der officinellen Eisenchloridlösung gefälltem Eisenoxydhydrat dar. Befolgt man die Vorschrift der Pharmakopöe, so findet man, dass die vorgeschriebene Menge von Eisenoxyd bei weitem nicht hinreichend ist, um allen Weinstein zu sättigen. Ferner hinterlässt das nach der Einwirkung der Bestandtheile in der Hitze entstandene und bis zum Syrup abgedampfte Product, wenn es nach dem Erkalten wieder aufgelöst wird, neben einer weinsauren Eisenverbindung auch den überschüssigen Weinstein, weshalb schon von Duflos eine andere Vorschrift zur Bereitung dieses Salzes gegeben wurde.

Die vom Verf. über dieses Präparat angestellten Versuche bestehen in Folgendem: Reines durch Ammoniak gefälltes Eisenoxydhydrat wurde mit einem Ueberschusse von Weinstein und Wasser im Wasserbade erhitzt. Nachdem das Eisenoxyd gelöst war, wurde die Flüssigkeit vom Weinsteinpulver abfiltrirt. Ihre Farbe war rein braun, ohne einen Stich ins Grüne. Sie gab aber mit Kaliumeisencyanid eine deutliche Reaction auf Eisenoxydul. Beim Abdampfen der Lösung wurde ihre Farbe immer mehr grün, sie trocknete zu einer grünbraunen harzartigen Masse zusammen, die sich in Wasser nicht mehr klar, sondern mit Absatz eines gelblichen Pulvers löste. Bei Wiederholung des Abdampfens und Wiederauflösens setzte sich (selbst nach 16maliger Wiederholung) immer wieder ein solches Pulver ab, dessen Menge um so grösser zu sein schien, je vollständiger das Product ausgetrocknet war. Eine nach 16maligem Eindampfen und Wiederauflösen zur Trockne gebrachte Lösung der Substanz gab bei 100° getrocknet in zwei Analysen 25,57 und 25,44 Eisenoxyd und 27,03 u. 26,98 Kali. Dulk hat in einem *Tart. ferrug.* der preuss. Pharmakopöe 31,49 Kali, 13,06 Eisenoxyd und 55,45 Weinsäure gefunden, woraus denn hervorgeht, dass man bei Anwendung von überschüssigem Weinsteine kein constantes Präparat erhalten kann.

Ebensowenig haben die Niederschläge, die sich beim Wiederauflösen der vorhin beschriebenen Substanzen abscheiden, eine bestimmte Zusammensetzung. In drei Versuchen blieben als Glührückstände

38,72, 58,31, 63,52 p. c., wovon die beiden letzten beim Uebergiessen mit Säuren stark aufbrausten. Jene Niederschläge sind daher nicht immer blos weinsaure Eisensalze, sondern enthalten oft auch Kali.

Es wurde nun noch versucht, durch Behandeln von überschüssigem Eisenoxyd mit Weinstein eine constante Verbindung hervorzubringen. Weinstein wurde im Wasserbade mit Wasser digerirt, und zu dieser Lösung so viel Eisenoxydhydrat hinzugesetzt, dass das Ganze zu einem dünnen Brei gestand, der unter Umrühren zur Trockne gebracht wurde. Die trockne Masse laugte man aus, filtrirte und brachte sie wiederum zur Trockne. Es hinterblieb eine harzartig glänzende Masse, die dunkel schwarzbraun war und ein rein braunrothes Pulver hinterliess. Ihre Lösung war dunkel rothbraun, und enthielt sowohl Eisenoxydul als Oxyd. Die Reduction des Oxyds tritt schon zu Anfang, sobald sich die ersten Mengen Oxyd in Weinstein lösen, ein, und nicht etwa erst beim Abdampfen. Auch dieses Präparat setzte nach wiederholtem Abdampfen und Wiederauflösen immer wieder braunrothe Niederschläge ab, so dass sich das Resultat, was die unten angeführten Analysen bestätigen, schon hieraus einsehen liess, dass nämlich auch bei Anwendung von überschüssigem Eisenoxyd keine constante Verbindung von Weinstein mit Eisenoxyd hervorgebracht werden kann. Die Analysen von Substanzen verschiedener Bereitung ergaben:

Eisenoxyd	41,62	48,30	57,50	57,48	59,18
Kali	15,96	13,15	12,60	11,14	11,60.

(Arch. d. Ph. 2. R. Bd. LIII. S. 169—187.)

Ueber das Chrom, von Ad. Moberg.

Berzelius bestimmte das Atomgewicht des Chroms zu 351,819. Im Jahre 1844 wurde diese Zahl von Peligot als nicht genau bezeichnet, weil derselbe bei der Analyse des essigsauren Oxyduls und des Chromchlorids geringere Mengen Chrom erhielt, als die Berechnung nach dem Berzelius'schen Atomgewichte forderte. Die Bestimmungen Peligot's liessen indessen das Atomgewicht zwischen 325 und 330 schwankend. Berlin hat es später zu 328,389 gefunden.

Moberg hat nun das schwefelsaure Chromoxyd und das schwefelsaure Chromoxydammoniak, die beide bei heftigem Glühen Chromoxyd hinterlassen, benutzt, um das Atomgewicht des Chroms nochmals zu bestimmen. Das schwefelsaure Chromoxyd wurde nach Schrötters Methode durch Kochen von Schwefelsäure mit Chromoxydhydrat dargestellt. Letzteres war aus der Auflösung von reinem Chromalaun mit Ammoniak gefällt, dann in Salzsäure gelöst und nochmals mit Ammoniak niedergeschlagen. Die mit diesem Salze unmittelbar erhaltenen Resultate waren indessen nicht genau genug. Das Salz hielt nämlich eine geringe Menge Schwefelsäure zurück, die sich beim

Erhitzen des Salzes auf 330° austreiben liess, ohne dass das Salz selbst zersetzt wurde. Durch heftiges Glühen konnte nachher alle Schwefelsäure ausgetrieben werden. Das auf solchem Wege bestimmte Atomgewicht des Chroms betrug 332,538; 332,599; 333,313. Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde das schwefelsaure Chromoxyd, da es eine schwache Glühhitze ohne Zersetzung erträgt, zuerst bis zum Dunkelrothglühen erhitzt, um es von der anhängenden Schwefelsäure zu befreien. In diesem Zustande erlitt das Salz bei nachherigem heftigen Glühen einen Gewichtsverlust, dem zufolge das Atomgewicht des Chroms sich zu 336,371; 336,019 ergeben würde.

Die sich aus diesen Bestimmungen ergebenden Zahlen lassen, der Unsicherheit der Methode wegen, wohl noch Zweifel übrig. Es wurde daher noch die folgende Versuchsreihe mit Ammoniakchromalaun angestellt, den man theils aus chromsaurem Bleioxyd mit Schwefelsäure und Alkohol und Neutralisiren der Flüssigkeit mit Ammoniak, theils durch Auflösen von Chromoxydhydrat in Schwefelsäure und Zusatz von Ammoniak bereitete. Das Salz wurde zerrieben, längere Zeit unter einer Glocke auf Fliesspapier bei etwa 18° getrocknet, dann im Platintiegel gewogen und geglüht. Die auf solche Weise gefundenen Atomgewichte sind:

334,332; 334,207; 334,206; 334,769; 335,980; 334,945; 335,601; 335,012; 334,278; 335,372; hieraus ergiebt sich als Mittel 334,870.

Chromoxydul*). Moberg ist der Meinung, dass diejenigen chromhaltigen Minerale, welche nicht die dem Chromoxyd eigenthümliche Färbung zeigen, wie der Chromeisenstein und der Pyrop, wohl Chromoxydul enthalten könnten. Der Formel des Chromeisensteins (FeO, MgO) + ($Cr_2 O_3$ $Al_2 O_3$) zufolge müsste der Sauerstoff der elektronegativen Bestandtheile dreimal so gross sein als der der positiven, was indessen bei den Analysen von Berthier, Laugier, Seybert, Abich nicht der Fall ist. Der Verfasser analysirte den schwarzen, kaum magnetischen glänzenden Chromeisenstein von Beresow und fand, wenn die Bestandtheile der obigen Formel RO, $R_2 O_3$ entsprechend vorausgesetzt wurden:

		Sauerstoff.	
Chromoxyd	64,17	19,84	25,37
Thonerde	10,83	5,06	
Kieselsäure	0,91	0,47	
Eisenoxydul	18,42	0,49	6,68
Talkerde	6,68	2,59	
	101,01.		

Es ergiebt sich hieraus, auch wenn man die geringe Menge Kieselsäure vernachlässigt, ein so bedeutender Ueberschuss an elektro-

*) Moberg bemerkt, dass er die Entdeckung des Chromoxyduls bereits am 1. April 1844, also früher als Peligot (12. October 1844) vor der finnischen Societät der Wissenschaften veröffentlicht habe.

negativen Bestandtheilen, dass man wohl annehmen muss, es sei ein Theil des Chroms als Oxydul im Chromeisensteine enthalten. Der Chromeisenstein besteht vielleicht aus Chromoxydoxydul, Eisenoxydulchromoxyd, Eisenoxydoxydul, Talkerdechromoxyd, Talkerde und Thonerde. Geht man von einer solchen Voraussetzung aus, so kann man folgende Formel für den Chromeisenstein aufstellen, die der in der Formel RO, R_2O_3 liegenden Bedingung, dass der Sauerstoffgehalt der negativen Körper dreimal so gross sei als der der positiven, entspricht:

		Sauerstoff.	
Chromoxyd	58,40	18,06	
Thonerde	10,83	5,06	23,59
Kieselsäure	0,91	0,47	
Chromoxydul	5,17	1,18	
Eisenoxydul	18,42	4,09	7,86
Talkerde	6,68	2,59	
	100,41.		

Im Wasserstoffstrome geglüht, erlitt der Chromeisenstein eine schwache Reduction, die sich wohl nur auf das Eisenoxydoxydul erstreckte.

Das Verhalten des Pyrops zu Säuren, seine Farbe machen es nicht unwahrscheinlich, dass das Chrom, das er enthält, ebenfalls als Oxydul darin vorkommt. Der Verf. glaubt, dass dem Pyrop die mineralogische Formel (M, f, C, cr) S + AS zukomme. Eine Analyse, die Moberg von durchsichtigen rothen Körnern des böhmischen Pyrops anstellte, ergab, wenn das Chrom als Oxydul in Rechnung gezogen wurde:

Kieselsäure	41,353	21,483	
Thonerde	22,353	10,440	
Eisenoxydul	9,941	2,291	
Kalk	5,294	1,513	
Talkerde	15,000	5,806	11,15
Chromoxydul	4,176	0,960	
Manganoxydul	2,588	0,580	
	100,000.		

Chromoxydulhydrat. Chromchlorür, so wie es durch Reduction des Chlorids, vielleicht mit etwas metall. Chrom gemengt, im Wasserstoffstrome erhalten wird, lässt bei Zusatz von Kali zu seiner Lösung in ausgekochtem Wasser, aber nur bei vollkommener Abhaltung des Sauerstoffs der Luft, unter Wasserstoffentwickelung einen gelben Niederschlag von Chromoxydulhydrat fallen. Beim Auswaschen, was mit einer Hebervorrichtung bei Abschluss des atmosphärischen Sauerstoffs geschah, wurde der Sauerstoff aus dem Waschwasser zuvor durch Kochen ausgetrieben, worauf man das Präparat im Wasserstoffstrome trocknete. Es hatte im trocknen Zustande eine braune Farbe, die durch etwas eingemengtes Oxyd schmutzig erschien. Es war in verdünnten Säuren unlöslich, und in conc. beim Erwärmen

langsam löslich. In trockner Luft konnte es 3 Jahre lang unverändert aufbewahrt werden. Die Analyse dieses Oxydulhydrates führte zu der Zusammensetzung CrO + HO oder 79,46 Chromoxydul und 20,54 Wasser. Beim Glühen tritt der Sauerstoff des Wassers unter Freiwerden von Wasserstoff an das Oxydul und bildet Chromoxyd. Dieses braune Oxydulhydrat ist von dem von Peligot aus Chromchlorür durch Kali erhaltenen braunen Niederschlage verschieden. Peligot hat den Luftzutritt nicht vollkommen abgehalten, daher ist der von ihm erhaltene Körper CrO, Cr_2O_3 HO geworden. (*Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIII. S.* 114—129.)

Kleinere Mittheilungen.

Ueber das spec. Gew. des Selens, vom Grafen Schaffgotsch. Das Selen erstarrt bei raschem Abkühlen glasig, bei langsamem körnig und hat nach den vom Verf. angestellten Versuchen in letzterem Zustande ein höheres spec. Gew. als in ersterem. Die Wägungen wurden, weil sich das Selen in Wasser schwierig benetzt, in Alkohol von genau ermittelter Dichte angestellt. Es fand sich für das glasige Selen das spec. Gew. von 4,246—4,286, im Mittel 4,282.

Das körnige Selen wurde in der Weise dargestellt, dass Selen in einer Sandmasse von 9 Kilogr. bis auf 250° erhitzt und, nachdem die Masse eine Stunde lang bei dieser Temperatur erhalten war, einem so allmäligen Erkalten überlassen wurde, dass die Temperatur in den ersten Stunden für jede Minute um einen halben Grad sank. Das Selen zeigte nach dem Erkalten bei mässiger Vergrösserung deutlich Glaskopfstructur und gab auf Porcellan einen weniger rothen Strich als das glasige. Sein spec. Gew. war bei 20° = 4,796—4,805, im Mittel 4,801. Letzteres verhält sich zu dem spec. Gew. des glasigen wie 112,1 : 100. Das rothe, durch schweflige Säure aus seleniger Säure reducirte Selen hatte bei 20° das spec. Gew. 4,259. Dasselbe Selen wurde mässig erwärmt, bis es die hierbei bekanntlich eintretende graue Färbung angenommen hatte. In diesem Zustande hatte es das spec. Gew. 4,264, was von dem vorigen zu wenig abweicht, als dass es für verschieden gehalten werden kann. In diesen beiden letzteren Formen hat das Selen daher denselben Dichtigkeitszustand, wie das glasige. (*Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIII. S.* 308.)

Aldehyd als Betäubungsmittel, nach Poggiale. Eingeathmeter Aldehyd wirkt in noch höherem Grade betäubend als Aether und Chloroform. Bei Versuchen, die mit Hunden angestellt wurden, stellte sich nach 45 Secunden die vollkommenste Unempfindlichkeit ein. Ungefähr 3 Minuten lang blieb das Thier betäubt, dann machte es einige unwillkürliche Bewegungen, blieb aber noch unempfindlich. Die Empfindlichkeit der Haut stellte sich ungefähr nach 8 Minuten wieder ein. Man bemerkte sonst keinen nachtheiligen Einfluss weiter bei dem Thiere. In zwei anderen Versuchen liess man die Thiere 10 Minuten lang Aldehyddampf einathmen, sie wurden gefühllos und unfähig sich zu bewegen, nur die Respiration blieb ungehindert, sie wurde anfänglich fast convulsiv, doch ging sie später wieder regelmässig fort. Nach Verlauf einer Viertelstunde war die Wirkung wieder verschwunden. Das arterielle Blut hatte einen deutlichen Aldehydgeruch.

Wenn man den Aldehyd seines starken Geruchs wegen bei Operationen an Menschen anwenden kann, so ist er jedenfalls billiger herzustellen, als Chloroform. Man destillirt ein Gemisch von Wasser, Schwefelsäure und Weingeist mit Braunstein und rectificirt das Destillat über Chlorcalcium. Man erhält dabei einen Aldehyd, der bei 28—29° siedet und nur geringe Mengen von Alkohol und Ameisenäther enthält. (*Comptes rend. T. XXVI. p.* 337.)

Darstellung der trocknen und Nordhäuser Schwefelsäure, nach P. Gilb. Pezlika. Auf das folgende Verfahren erhielt Pezlika in England ein Patent. Man stellt zuerst zweifach schwefelsaure Salze dar, indem man z. B. 100 Theile schwefels. Natron, 2 Theile schwefels. Kali und 2 Theile schwefels. Kalk in Retorten von Steingut bringt und die nöthige Menge gewöhnl. Schwefelsäure dazu giesst. Das obige Gemenge kann beliebig variirt werden, auch kann man blos schwefels. Natron anwenden. Man erhitzt dann zuerst mässig, so weit, bis alle wässrige Säure übergegangen ist, steigert die Temperatur, und wenn die übergehenden Tropfen beim Herabfallen in Wasser zischen, legt man, um feste Säure zu erhalten, trockne, und um Nordhäuser Schwefelsäure zu erhalten, mit Schwefelsäure von 60° versehene Vorlagen an, die mit Thon, so weit es erforderlich ist, lutirt werden. Man erhält auf solche Weise vollkommen farblose Nordhäuser Schwefelsäure. (*Chemic. Gaz.* 1848, *p.* 88.)

Untersuchung einiger Krusten aus Dampfkesseln, von W. Johnston. Um das Ansetzen von Krusten in Dampfkesseln zu verhüten, hat man Salmiak, den man im Kesselwasser lösen soll, vorgeschlagen. Johnston hat einige Krusten untersucht und auch ihr Verhalten zu Salmiak geprüft. Der Kesselstein aus dem Dampfkessel des Dampfbootes Marcy war Gyps, der auf 2 Aeq. schwefelsauren Kalk 1 Aeq. Wasser enthält. Stücke desselben wurden beim Kochen mit Salmiaklösung, ohne ihre Form wesentlich zu ändern, mürbe und zerreiblich, so dass (wie sich wohl voraussetzen liess) der Salmiak allerdings auflösend auf den Kesselstein wirkte. In einem stationären Dampfkessel zu Pittsburg fand Johnston einen Kesselstein von derselben Beschaffenheit, die der vorige zeigte. Einige andere vom Verf. untersuchte Krusten bestanden aus kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk, und enthielten namentlich an der Kesselseite Eisen. (*Dingl. polyt. Journ. Bd. CVII. S.* 360—362.)

Füllung der Döbereiner'schen Feuerzeuge, nach E. Diesel. Den nachtheiligen Einfluss, den die mit Salpetersäure verunreinigte Schwefelsäure bei ihrer Anwendung zu den Döbereiner'schen Feuerzeugen mit sich bringt, beseitigt man durch Zusatz von 20 Gran Zucker auf das bis zum Kochen erhitzte Gemisch von ¼ Pfd. Schwefelsäure und 8—10 Unzen Wasser. Man fügt dieser Flüssigkeit später die nöthige Menge Wasser hinzu; sie entwickelt den Wasserstoff mit auffallender Regelmässigkeit. (*Arch. d. Ph.* 2. *R. Bd. LIII. S.* 301—302.)

Analyse eines Kalkspathes von Andreasberg, von Hochstetter. Marchand theilt die folgenden Resultate der Analyse von einem Andreasberger Kalkspath mit stark gekrümmten Flächen mit. Der Krystall hatte Tonnengestalt. Sein spec. Gew. war 2,702. Die Analyse ergab: 1,89 Kieselsäure, 42,20 Kohlensäure, 54,39 Kalk, 1,55 Eisenoxydul und Spuren von Mangan und Talkerde = 100,03. (*Journ. f. pr. Chem. Bd.* 43. *S.* 316.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld**.

Pharmaceutisches



Central Blatt.

3. Mai 1848. №20.

Redaction: Dr. W. Knop.

Ueber die Säuren des Fichtenharzes, von A. Laurent.

Die Pininsäure und Sylvinsäure wurden zuerst von H. Rose analysirt, der für sie die Formel $C_{40}\ H_{61}\ O_4$ u. für die Salze dieser Säuren die Formel $C_{40}\ H_{61}\ O_4 + M_2\ O$ aufstellte. Liebig gab für die Sylvinsäure die Formel $C_{40}\ H_{60}\ O_4$, die Laurent später auch für die Pininsäure annahm.

In dem Harze der *Pinus maritima* aus der Gegend von Bordeaux fand Laurent eine Säure, der er den Namen Pimarsäure gab. Sie hat dieselbe Zusammensetzung, wie die beiden vorigen Säuren. Bei der Destillation im luftleeren Raume geht die Pimarsäure in Pyromarsäure über, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern. Diese letztere Säure endlich geht aus ihrem krystallisirten Zustande, wenn man sie sich selbst überlässt, in amorphe Pimarsäure über. Sämmtliche Salze aller dieser Säuren können nach Laurent's älterer Arbeit durch die Formel $C_{40}\ H_{60}\ O_4,\ M_2O$ ausgedrückt werden, die aber mit den später von Gerhardt und dem Verf. aufgestellten Grundsätzen nicht im Einklange steht.

Die Salze müssen nämlich entweder die Formel $C_{40}\ H_{58}\ M_2\ O_4$ oder $C_{40}\ H_{62}\ M_2\ O_6$ haben. Die Salze, welche von Rose und von Laurent analysirt wurden, sind das Silbersalz und das Bleisalz. Da es nun Schwierigkeiten hat, zu bestimmen, ob in diesen Salzen 1 Aeq. HO mehr oder weniger enthalten ist, so prüfte der Verf., ob diese Säuren, wenn sie sich mit wasserfreien Oxyden verbinden,

Wasser entweichen lassen oder nicht. Gepulverte Sylvinsäure und Pimarsäure wurde mit trockner Bleiglätte gemischt, in einen Trockenapparat gebracht und in einem trocknen Luftstrome erhitzt. Es entwickelte sich aber nur eine sehr geringe Menge Wasser, die etwa $^1/_3$ At. entsprach. Da auf diesem Wege möglicher Weise die Einwirkung der Säure auf das Bleioxyd unvollständig sein konnte, so wurde das Gemisch noch mit Aether befeuchtet und nachher auf 140° erhitzt. Bei mehreren Versuchen verloren: I. 1,00 Grm. geschmolzener Pimarsäure 0,028 Wasser. II. 1,00 Grm. geschmolzener Sylvinsäure 0,034 Wasser. III. 1,00 Grm. geschmolzener Pimarsäure allein auf 140° erhitzt verloren 0,001 Grm. IV. 1,00 Grm. geschmolzener Sylvinsäure allein auf 140° erhitzt verloren 0,002 Grm. Nach der Formel $C_{40}\ H_{58}\ O_3,\ H_2\ O$ würde, wie folgende Zahlen zeigen, der Gewichtsverlust 3,00 betragen, und es müssen daher die Salze der genannten Säuren durch die Formel $C_{40}\ H_{58}\ M_2\ O_4$ oder deren Hälfte ausgedrückt werden.

$$
\begin{array}{lcrcl}
C_{40} & = & 3000,0 & & \\
H_{58} & = & 362,5 & & \\
H_2O & = & 112,5 & = & 3,00 \\
O_3 & = & 300,0 & & \\
\hline
 & & 3775,0. & &
\end{array}
$$

Die Pimarsäure ist die natürlich in dem aus der *Pinus maritima* ausfliessenden Harze enthaltene Säure. Erhitzt man das Harz, um das Terpentinöl daraus zu entfernen, so bleibt als Rückstand meistens ein Gemenge von Pimar- und Sylvinsäure. Was die amorphe Pimarsäure anbetrifft, so kann sie möglicher Weise mit der Pininsäure identisch sein.

Um zu entscheiden, ob in den natürlichen Harzen Pimarsäure und Sylvinsäure enthalten, oder ob die letztere ein Product der Einwirkung höherer Temperatur auf die erste ist, würde es nothwendig sein, auch die aus anderen Pinusarten ausfliessenden Säuren zu untersuchen. In Betreff der Pininsäure wäre gleichfalls noch auszumitteln, ob sie in dem natürlichen Harze enthalten ist, oder ob sie erst mit der Zeit aus der Pimarsäure entsteht. Die krystallisirte Pimarsäure geht nämlich in amorphe Säure oder in Pininsäure mit der Zeit über, während die geschmolzene Säure keine Veränderung weiter erleidet. Ganz reine Pimarsäure kann auch, wenn sie geschmolzen wurde und in grösseren Mengen behandelt wird, theilweise krystallisiren, sie nimmt dann das körnige Ansehen des Zuckers an. Arbeitet man mit geringeren Mengen, so bleibt sie beim Erkalten durchsichtig und glasig. Die krystallisirte Säure braucht zu ihrer Auflösung ungefähr ihr zehnfaches Gewicht Alkohol, während sich die geschmolzene und gepulverte Säure in ihrem gleichen Volum Alkohol löst und sich bald nachher als krystallisirte, in zehn Theilen Alkohol lösliche Säure wieder ausscheidet. Die nach dem Schmelzen krystallisirte Pimarsäure verhält sich zu Alkohol ebenso wie die aus der Auflösung in Alkohol krystallisirte Säure.

Laurent hat früher einem durch lange fortgesetzte Behandlung der Pimarsäure mit siedender Salpetersäure entstehenden Producte den Namen *Acide azomarique* gegeben. Bei Abänderung der Darstellung dieser Säure in der Weise, dass das Kochen nur 7 bis 8 Minuten lang fortgesetzt wurde, erhielt der Verf. eine Substanz, welche, nachdem sie in Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst und wieder mit Wasser gefällt war, bei der Analyse ziemlich dieselben Zahlen gab, wie die früher erhaltenen. Diese Substanz nennt Laurent jetzt Nitromarsäure (*Acide nitromarique*); sie ist gelb, amorph, harzig und in der Wärme unlöslich. Beim Erhitzen erweicht sie und schmilzt. Ihr Ammoniaksalz ist sehr leicht löslich und lässt sich durch Eintrocknen in orangerothen durchsichtigen Blättern gewinnen. Bei der Analyse wurden die folgenden unter I. aufgeführten Zahlen erhalten, denen die mit II. überschriebenen älteren beigefügt sind:

	I.	II.				
C	57,2	57,0	40	=	3000	56,87
H	5,6	5,9	52	=	325	6,15
N	7,2	7,1	4	=	350	6,60
O	30,0	30,0	16	=	1600	30,38
	100,0	100,0			5275	100,00.

Die Analyse des Bleisalzes der Nitromarsäure ist:

C_{40} H_{48} N_{2} O_{16}	—	1	=	5250	66,88
Pb_4	33,4	1	=	2600	33,12
				7850	100,00.

Dieses Bleisalz verpufft beim Erhitzen mit Leichtigkeit, und da die Nitromarate gelb sind, so muss der Stickstoff als Untersalpetersäure darin enthalten sein. Setzt man die Untersalpetersäure NO_2 = X, so ist die Nitromarsäure C_{40} H_{52} X_4 O_8 und stammt dann ab von einer Verbindung C_{40} H_{56} O_8. Bei der Vergleichung mit der Pimarsäure hätte man alsdann:

Pimarsäure (*Acide pimarique*) C_{40} H_{60} + O_4, einbasische Säure.
Marsäure (*Acide marique*) C_{40} H_{56} + O_6, zweibasische Säure.
Nitromarsäure C_{40} H_{52} X_4 O_2 + O_6, zweibasische Säure.

Bei der Einwirkung der Salpetersäure tauscht die Pimarsäure daher zuerst H_4 gegen O_2 aus, nimmt darauf 2 fernere Atome Sauerstoff, indem sie sich in die hypothetisch angenommene Marsäure verwandelt, auf, welche letztere endlich H_4 gegen X_4 austauscht und sich in Nitromarsäure verwandelt. Halbirt man nun die vorigen Formeln, so hat man:

Pinin-, Sylvin-, Pimarsäure C_{20} H_{30} + O_2
Deren Salze C_{20} H_{29} M + O_2
Nitromarsäure C_{20} H_{26} X_2 O + O_3
Deren Salze C_{20} H_{24} M_2 X_2 O + O_3.*

(*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *Sér. T. XXII. p.* 459—463.)

* Es sind für diese Abhandlung die Aeq. Laurent's (Wasser = H_2O etc.) beibehalten.

Zur Kenntniss des Chinidins und der chemischen Constitution der Chinarinden, von F. L. Winckler.

Die Rinde, welche das Chinidin liefert, kommt ebenso verpackt zu uns, wie die echte Königschina, die sogenannte Monopolwaare, und stammt entweder von derselben Cinchona, von der die Königschinarinde kommt, oder einer ihr nahe verwandten Art. Die in einer Surone enthaltene Rinde hatte beim ersten Anblicke Aehnlichkeit mit der Huamalies; sie bestand in einer überwiegenden Menge kleinerer und grösserer, jedoch nicht sehr grosser, flacher und halbgebogener Bruchstücke von der verschiedensten Dicke und verschiedener nicht beträchtlicher Breite, aber auch in zum Theil ziemlich langen, halb und ganz gerollten Röhren von den verschiedensten Dimensionen. Sowohl die Bruchstücke als die Röhren zeigten bezüglich der Farbe, der Beschaffenheit der Ober- und Unterfläche und des Bruches die grösste Aehnlichkeit mit der Huamalies-Rinde; warzenförmige Erhöhungen, welche die Huamalies-China so bestimmt charakterisiren, waren jedoch nicht so zahlreich vorhanden und in der Regel weit weniger hervortretend. Bei den meisten Bruchstücken fehlte die Oberhaut, bei den Röhren war sie meistens gut erhalten, von weisslicher Farbe. Die Oberfläche vieler Röhren, namentlich der stärkeren, zeigte sich mit ziemlich regelmässigen Querrissen bedeckt, so dass diese Rinden selbst von dem geübtesten Auge leicht mit Huanuco-China verwechselt werden können. Die Rinde ist daher dem Ansehen nach nicht leicht von der Huamalies-Rinde zu unterscheiden, eben so wenig als mehrere jetzt in dem Handel vorkommende, zum Theil nur Cinchonin enthaltende Rinden.

Eine Quantität des rohen, aus dieser Rinde dargestellten Alkaloids bildete im zunächst rohen Zustande ein ziemlich lockeres, gelblichweisses, sehr bitter schmeckendes Pulver, das sich fast vollständig in Weingeist von 80 p. c. mit dunkel gelbbrauner Farbe löste. Dieses rohe Alkaloid ist im Wesentlichen ein Gemenge von Chinin und Chinidin. Letzteres ist in Aether schwerer löslich als das Chinin, und blieb daher bei der Behandlung des Gemenges mit diesem Lösungsmittel im Rückstande, während sich das Chinin auflöste. Diese mit Thierkohle gereinigte Lösung hinterlässt beim Abdunsten einen gelbgefärbten harzähnlichen Rückstand, der durch Behandlung mit Schwefelsäure in schwefelsaures Chinin verwandelt und in diesem Zustande gereinigt wurde, worauf kohlens. Natron aus seiner Lösung reines Chininhydrat fällte. Die Beimischung der gelben Materie macht die Reindarstellung der Alkaloide ausserordentlich schwierig. Der im Aether unlösliche Theil des rohen Alkaloides wurde nun in 80procentigem Weingeiste gelöst und die Lösung einige Zeit mit reiner Thierkohle bei 62,5° digerirt. Das Filtrat erschien noch stark braungelb gefärbt und lieferte beim langsamen Verdunsten immer noch stark gefärbte Krystalle. Diese wurden in Schwefelsäure gelöst, das schwefelsaure Salz wurde in heissem de-

stillirtem Wasser gelöst und mittels basisch kohlensauren Natrons zersetzt, der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag im Weingeist gelöst, die Auflösung nochmals mit Thierkohle behandelt, und das fast wasserhelle Filtrat in gelinder Wärme dem Verdunsten überlassen. Bei ziemlich starker Concentration krystallisirte das Alkaloid sehr leicht. Die färbende braune Materie, welche bei diesem Verfahren vom Alkaloide abgeschieden wurde, liess sich leichter beseitigen als die oben erwähnte gelbe vom Chinin.

Das Chinidin bildete Krystallkrusten, die aus ein bis anderthalb Linien langen und eine Linie dicken wasserhellen, durchscheinenden und stark glasglänzenden, geraden, vierseitigen Säulen bestanden. Die Säulen sind entweder gerade abgestumpft oder mit ein oder zwei Flächen zugeschärft. Bei raschem Krystallisiren erscheint das Alkaloid als schuppig krystallinisches Pulver, welches unter dem Mikroskope farblose, durchsichtige, rhombische Tafeln darstellt. Die Krystalle sind ziemlich hart, wie fein krystallisirter Rohrzucker, lassen sich leicht zerreiben und liefern ein blendendweisses Pulver, welches selbst bei anhaltendem Reiben fast nicht elektrisch wird, und sich hierdurch von dem Pulver des Chininhydrates unterscheidet. Sie behalten im Platinlöffel erhitzt Anfangs ihren Glanz und schmelzen bei höherer Temperatur zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer deutlich krystallinischen, blendendweissen Masse erstarrt. Erhitzt man diese alsdann stärker, so bräunt sie sich bald unter Entwickelung stark nach Chinoyl riechender Dämpfe, entzündet sich stärker erhitzt und verbrennt mit rother, hellauflodernder, stark russender Flamme, unter Hinterlassung einer wenig voluminösen, leicht verbrennlichen Kohle. Erhitzt man die Krystalle in einer engen langen Röhre vorsichtig im Sandbade, so gelingt es zuweilen, einen kleinen Antheil des Alkaloides in unverändertem Zustande krystallinisch sublimirt zu gewinnen.

Das aus der Lösung des salzsauren oder schwefelsauren Salzes gefällte Alkaloid erscheint als blendendweisser pulverig-flockiger Niederschlag, der sich später zusammenzieht und krystallinisch wird. Concentrirte Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. und reine Salpetersäure von 1,23 spec. Gew. lösen den vorigen Niederschlag, mag er durch Trocknen, unmittelbar nach der Fällung, als leichtes magnesiaähnliches Pulver, oder durch späteres Trocknen krystallinisch erhalten sein, zu einer farblosen klaren Flüssigkeit auf, aus welcher man, nach Verdünnung der Lösung mit Wasser, mittels kohlens. Natrons unverändertes Alkaloid fällt. Bei Ueberschuss von Säure und Erwärmung erleidet das Chinidin unter eintretender Färbung dieselbe Veränderung wie Chinin und Cinchonin.

Das Chinidin löst sich sehr wenig in Wasser zu einer merklich bitter schmeckenden Flüssigkeit auf, die folgende Reactionen hat. Unmittelbar giebt: 1) G e r b s t o f f eine ziemlich starke, bläulich-weisse Trübung; ist 2) s a l p e t e r s a u r e s S i l b e r o x y d und 3) Q u e c k s i l b e r c h l o r i d ohne sichtbare Einwirkung; giebt 4) n e u t r a l e s G o l d c h l o r i d eine gelbliche Trübung, und endlich 5) n e u t r a l e s

Platinchlorid keinen Niederschlag. Nach 24 Stunden giebt das Reagens 1. einen geringen, weissen, flockigen Niederschlag; 2. etwas reducirtes Silber; 3. keine Veränderung; 4. eine geringe Menge eines feinpulverigen, gelblichen Niederschlags; 5. keine Veränderung, liess aber nach Zusatz von einem Tropfen Salzsäure eine Spur eines pulverigen Niederschlags fallen.

Diese Reactionen stimmen fast genau mit denen des Chinins überein. Auch löste sich das neue Alkaloid in Weingeist von 80 p. c. fast eben so reichlich wie Chininhydrat auf. In kochendem Weingeiste ist es in jeder Menge löslich. Aus solchen Lösungen krystallisirt es in der Regel sehr leicht beim Erkalten der Flüssigkeit wieder aus, doch zeigen sich dabei häufig Anomalien, namentlich erscheinen die Krystalle dann schwierig, wenn das Alkaloid noch nicht gehörig rein ist. Aether löst weniger Chinidin als Chinin, in 100 Th. des Lösungsmittels lösen sich 0,69 Chinidin. Die Lösung in verdünnten Säuren geht zwar nur langsam von statten, die Säuren werden aber durch die Basen vollkommen neutralisirt, und die Lösungen der Salze in Wasser schillern bei Zusatz überschüssiger Säure ebenso wie die vom Chinin ins Blaue.

Aus allem bisher Beschriebenen zeigt sich, mit Ausnahme der Krystallisationserscheinungen und der Löslichkeit in Aether, zwischen Chinin und Chinidin kein wesentlicher Unterschied, doch werden die folgenden Versuche weiteren Aufschluss über die Verschiedenheit des Chinidins vom Chinin geben.

Beim Trocknen in einer Temperatur von 90—100° verlor das krystallisirte Chinidin durchaus nichts an Gewicht. Wurde die Temperatur so weit erhöht, dass die Krystalle schmolzen, ohne zersetzt zu werden, so verflüchtigte sich ein Theil und setzte sich an ein Uhrglas, womit man den Tiegel bedeckte, krystallinisch wieder an. Das Chinidin enthält daher kein Wasser, während Chininhydrat bei derselben Behandlung 14,185 p. c. = 3 At. Wasser verliert.

Das Atomgewicht des Chinidins ist dem des Chinins genau gleich. In einem geringen Ueberschusse von Salzsäure gelöstes und mit Platinchlorid gefälltes Chinidin bildet einen Niederschlag, den man von der entsprechenden Chininverbindung nicht unterscheiden kann. Beim Glühen hinterliess das getrocknete Chinidinplatindoppelsalz 26,33 p. c., was genau dieselbe Menge ist, die das Chininplatinchlorid enthält.

Basisch (neutral) schwefelsaures Chinidin ist dem Aeusseren nach und in Hinsicht seiner Löslichkeit in Wasser, Weingeist und Aether vom schwefelsauren Chinin nicht zu unterscheiden. Das lufttrockne Salz bestand aus 74,00 Chinidin, 9,48 Schwefelsäure und 17,52 Wasser. Das bei 100° getrocknete aus 83,52 Chinidin, 10,70 Schwefelsäure und 5,78 Wasser. Diese Zahlen drücken die Zusammensetzung des schwefelsauren Chinins so genau aus, dass man die Zusammensetzung des schwefelsauren Chinidins und Chinins als gleich betrachten kann.

Das neutrale (saure) schwefelsaure Chinidin wurde

durch Sättigen einer gewogenen Menge Schwefelsäure mit Chinidin, Zusatz einer der gesättigten Quantität gleichen Menge Säure und Abdampfen bis zum Syrup in Krystallen erhalten. Lufttrocken erscheinen die Krystalle mattglänzend, asbestähnlich, sie sind gerade abgestumpfte, vierseitige Säulen. Erhitzt man das Salz bis zum Schmelzen, so verliert es 19 p. c. Krystallwasser. Die Analyse ergab 64,45 Alkaloid, 16,55 Schwefelsäure, 19,00 Wasser. Das neutrale schwefelsaure Chinidin enthält diesen Zahlen zufolge 4 At. Krystallwasser weniger als das entsprechende Chininsalz.

Phosphorsaures Chinidin und Chinin. Zu weiterer Vergleichung der Eigenschaften des Chinidins mit denen des Chinins wurden die phosphorsauren Salze beider Basen dargestellt. Die heissen Lösungen der basisch schwefelsauren Salze beider Alkaloide wurden mit phosphorsaurem Natron gefällt. Beim Erkalten schieden sich die phosphorsauren Salze als blendend weisse krystallinische, in kaltem Wasser nur schwierig lösliche Niederschläge aus. Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, bildeten beide Salze lockere, krystallinische Massen, wie das käufliche schwefelsaure Chinin. Unter dem Mikroskope zeigte das eine wie das andere gerade abgestumpfte vierseitige Säulen. Die Ergebnisse der Analysen beider phosphorsauren Salze sind in Folgendem zusammengestellt.

Phosphorsaures Chinin.		Phosphorsaures Chinidin.	
Chinin	83,36	Chinidin	72,57
Phosphorsäure	11,07	Phosphorsäure	10,23
Wasser	5,57	Wasser	17,20
	100,00		100,00.

Nach dem Bisherigen ist es keinem Zweifel unterworfen, dass das Chinidin eine vom Chinin verschiedene Pflanzenbase ist, die neben Chinin in manchen Chinarinden enthalten ist. Es hat dieselbe Zusammensetzung wie das wasserfreie Chinin, und unterscheidet sich vom Chinin namentlich dadurch, dass es bei der Zersetzung seiner Salze durch stärkere Basen wasserfrei sich ausscheidet, dass es mit einigen Säuren Salze bildet, die einen anderen Wassergehalt haben als die Chininsalze derselben Säuren, sowie endlich dadurch, dass es leicht in einer Krystallform erhalten wird, in welcher man das Chinin bisher nicht darstellen konnte. (*Buchn. Rep.* 2. *R. Bd. XLIX. S.* 1—26.)

Darstellung des Chloroforms im Grossen nach L. Kessler.

Das vom Verf. hiermit der Oeffentlichkeit übergebene Verfahren ist dasjenige, wonach das Chloroform in der Fabrik von Woehrlin und Kessler zu Strassburg mit dem günstigsten Erfolge bereitet wurde.

Der dazu dienende Apparat besteht aus einem grossen Bleicylinder, dessen Wandungen mit Blei gelöthet sind. Durch die Mitte

seines oberen Bodens geht ein vertikaler Stab, der unten innerhalb der Flüssigkeit mit einem Paar Flügeln, und oben ausserhalb mit einer Kurbel versehen ist. Das untere Ende des Stabes läuft mit seinem Zapfen in einer auf dem Boden befindlichen Pfanne. Mit Hülfe dieser Vorrichtung wird während der Operation das zur Erzeugung des Chloroforms dienende Gemisch in Bewegung gebracht, um die Wärme gleichmässig in demselben zu vertheilen. In dem oberen Boden befindet sich noch eine weitere verschliessbare Oeffnung, durch welche man das Material in den Cylinder bringt, und das Gasleitungsrohr von Blei, wodurch der Chloroformdampf in den Kühlapparat strömt. Letzterem Rohre gegenüber geht durch den oberen Boden ein oben trichterförmig erweitertes Bleirohr, das sich bis unter den Spiegel der Flüssigkeit in das Innere des Cylinders fortsetzt. In einiger Entfernung unter dem Trichter mündet in dieses Trichterrohr eine Zuleitungsröhre ein, die aus einem Dampfkessel Wasserdampf in das Innere des Trichterrohrs führt. Ueber dem Einmündungspuncte dieses Wasserdampfrohrs befindet sich quer durch das Trichterrohr ein Hahn, der, wenn er offen ist, den Wasserdampf oben zum Trichter austreten, und wenn er geschlossen ist, denselben in das Gemisch des Cylinders strömen lässt. Dieser Hahn dient zur Regulirung des zutretenden Dampfes und daher zu der der Wärme. Der Dampfkessel, aus welchem das Wasserdampfrohr austritt, ist oben mit einem langen und die Höhe des Cylinders weit überragenden gläsernen Sicherheitsrohre versehen, das vertikal gestellt und ein wenig unter den Spiegel des siedenden Wassers im Kessel eingetaucht ist, damit es zugleich dazu dient, den im Apparate stattfindenden Druck und das Sinken des Wassers sichtbar zu machen. In der Nähe des Dampfkessels hat das Rohr, das den Wasserdampf von hier in das Trichterrohr führt, einen doppelt durchbohrten Hahn. Die eine Durchbohrung öffnet den Durchgang des Wasserdampfes in das Trichterrohr und, wenn dessen Hahn verschlossen ist, in das Gemisch im Cylinder. Wird aber der Hahn am Dampfkessel geschlossen, so führt die zweite Durchbohrung des Hahns den Wasserdampf nach Aussen.

Der Chloroformdampf endlich steigt durch ein in einem Kühlfasse befindliches Schlangenrohr zu einem abgekühlten Wulff'schen Apparate, von dessen beiden letzten Flaschen die vorletzte zur Hälfte mit Alkohol und die letzte mit Baumwolle, die mit Alkohol benetzt ist, gefüllt wird. Statt des Bleicylinders kann man auch eine dicht verschliessbare hölzerne Bütte anwenden. Der Cylinder hat 3 Hektoliter Inhalt. Mit Hülfe eines viereckigen hölzernen Trichters, der auf die grosse Oeffnung des Cylinders passt, bringt man 40 Kilgrm. des stärksten Chlorkalks hinein. Zu diesem Zwecke hat der Trichter in seiner unteren Oeffnung zwei, wie bei einem Walzwerke neben einanderliegende horizontale Walzen. Dreht man diese Walzen mit Hülfe ihrer Kurbeln um, so treiben sie den in den Trichter geschütteten Chlorkalk rasch in den Cylinder. Auf dieselbe Weise bringt man noch 4 Kilogrm. gelöschten Kalk hinzu und giesst hier-

auf ein Hektoliter Wasser, das auf 80—90° erhitzt ist, hinein. Jetzt wird der Apparat überall geschlossen und lutirt und der Inhalt mittels des Drehapparates gemischt. Unmittelbar nachher giesst man durch das Trichterrohr 4 Kilogrm. käuflichen Alkohol und die Rückstände von früheren Chloroformbereitungen hinein. Geht die Destillation des Chloroforms nicht unmittelbar von Statten, so lässt man aus den Dampfkessel Wasserdampf auf dem vorhin beschriebenen Wege einströmen. Ist die Destillation im Gange, so öffnet man den Hahn im Trichterrohre, lässt durch den zweiten Hahn in der Nähe des Dampfkessels den Dampf nach Aussen strömen und entfernt das Feuer unter dem Kessel. Geht die Gasentwickelung zu stürmisch, so giesst man etwas kaltes Wasser durch das Trichterrohr in den Cylinder und mischt dieses durch Umdrehung der Kurbel mit dem Inhalte.

Gut würde es sein, in dem Cylinder noch einen Schwimmer anzubringen, um den Stand der Flüssigkeit während der Arbeit beobachten zu können. Geht die Reaction zu Ende, so lässt man nochmals Dampf einströmen und bewegt öfters den Inhalt, der jetzt ziemlich 100° heiss ist, so dass er, nachdem man circa 3 Litre abdestillirt hat, fast weder Chloroform noch Alkohol mehr enthält. Den Inhalt des Cylinders lässt man durch eine unten in demselben befindliche verschliessbare Oeffnung ausfliessen. Die Flüssigkeit zapft man vom Bodensatze ab und wendet sie bei der nächsten Arbeit wieder an. Der Alkohol, den man in den letzten Wulff'schen Flaschen vorschlug, dient gleichfalls zur folgenden Operation, die man in einem Tage noch drei- bis viermal wiederholen kann.

Das Chloroform wird nun wie sonst gewaschen und über Chlorcalcium im Wasserbade destillirt. Man erhält auf 1 Kilogrm. Chlorkalk 60—80 Grm. reines Chloroform.

Bei der Prüfung des Chloroforms auf Alkohol kann man der von Soubeiran vorgeschlagenen praktischen Methode leicht ein gewisses analytisches Maass geben. Schüttelt man nämlich ein Gemisch gleicher Theile Chloroform und Alkohol von 40° in einem graduirten Rohre mit seinem Dreifachen Wassers, so löst sich von der Probe $^1/_3$ des ursprünglichen Volums in dem Wasser auf. Ist das Chloroform mit Aether verfälscht, so nimmt das Volum nicht ab, aber die Probe schwimmt nun auf Wasser, und ist Alkohol und Aether zugleich vorhanden, so löst sich ersterer vorher im Wasser beim Schütteln auf. Das Schütteln der Flüssigkeiten, wenn man auf Alkohol prüft, ist nothwendig, da bei Ruhe sich oft ganze Tropfen vom reinsten Chloroform auf der Oberfläche ausbreiten und oben schwimmen. Die Verfälschung des Chloroforms mit Aether kommt übrigens bereits vor. (*Journ. de Chim. et de Pharm.* 3. *Sér. T. XIII. p.* 161—164.)

Anwendung des Goldchlorids zur Auffindung von organischen Materien in den Wässern, nach Alph. Dupasquier.

Es enthalten alle Quell- und Flusswässer eine gewisse Menge organischer Materien, die indessen meistens ausserordentlich gering und daher sowohl in Hinsicht technischer Verwendung des Wassers als in Bezug auf den Gesundheitszustand unwesentlich sind. So lange dergleichen organische Stoffe in so geringen Quantitäten in Wässern vorkommen, finden wir dieselben erst bei der qualitativen Untersuchung grösserer Wassermengen und nicht mehr durch die Reagentien. Es kommt indessen der Fall, dass die Wässer eine anomale und grössere Menge organischer Stoffe als gewöhnlich enthalten, häufig genug vor, und wir beobachten beim Trinkwasser sehr oft nachtheilige Einflüsse auf die Gesundheit, und ebenso Uebelstände, die dergleichen Wässer in der Technik mit sich bringen. Die gewöhnliche Prüfung der Wässer, die darin besteht, dass man grössere Quantitäten abdampft und glüht, ist langwierig und unsicher; ebenso führt das Verhalten der Wässer zu salpetersaurem Silberoxyd zu Irrthümern, wenn man danach den Gehalt an organischen Materien beurtheilen will.

Der Verf. benutzte die bekannte Erfahrung, dass Goldchlorid, wenn das Wasser, worin es aufgelöst wird, organische Stoffe enthält, so leicht verändert wird, um ein bequemeres Untersuchungsmittel auf organische Materien zu erhalten. Man verfährt bei dergleichen Untersuchungen auf folgende Weise. Man bringt 25—50 Grm. des zu prüfenden Wassers in einen kleinen Kolben, setzt einige Tropfen Goldlösung dazu, bis die Flüssigkeit eine gelbliche Farbe angenommen hat, und erhitzt zum Sieden. Ist nicht mehr als die gewöhnliche Menge organischer Stoffe im Wasser enthalten, so bleibt die Probeflüssigkeit auch selbst bei längerem Kochen gelblich, ist aber eine abnorme Menge derselben vorhanden, so nimmt sie zuerst eine braune Farbe, und in dem Maasse, als das Gold reducirt wird, eine violette oder blaue Färbung an. Die letzteren Färbungen traten bei ungewöhnlich starkem Gehalte an organischen Materien ein, eine bräunliche oder grünliche Färbung zeigt einen um ein Geringes grösseren Gehalt an dergleichen Stoffen an, als im Allgemeinen in den Wässern enthalten zu sein pflegen.

Das zu solchen Versuchen dienende Goldchlorid muss natürlicher Weise frei von überschüssiger Säure sein.

Es tritt bei dieser Prüfungsmethode sehr oft der Fall ein, dass durch den Kalkgehalt des Wassers beim Kochen etwas Goldoxyd aus der Lösung niedergeschlagen wird. Hat man nun zu wenig Goldlösung hinzugefügt, so wird die Flüssigkeit farblos; ist sie in hinreichender Menge hinzugesetzt, so trübt sie sich. Um diesen Einfluss des Kalkgehaltes unschädlich zu machen, setzt man nach dem Kochen einige Tropfen Salzsäure zu der Flüssigkeit. Ist blos Goldoxyd gefällt, so löst sich dieses in der Säure wieder auf. Haben organische Materien dagegen beim Kochen einen Theil

des Goldchlorids reducirt, so bleibt dieses ungelöst, und die Flüssigkeit behält nach dem Zusatze der Salzsäure ihre grünliche, bräunliche, violette oder blaue Farbe. Nur in dem Falle, wo salpetersaure Salze in Wasser vorkommen, löst sich bei solcher Behandlung auch das Gold wieder auf.

Man kann dieser Methode den Einwurf entgegenstellen, dass nicht alle organische Materien das Goldchlorid, wenigstens nicht in gleichem Maasse, zersetzen, und somit der Beachtung entgehen, was namentlich für noch unzersetzte organische Stoffe gilt. Allein es handelt sich bei den Prüfungen der Quell- und Flusswässer doch fast stets darum, solche organische Stoffe, die bereits in einen Zustand von Selbstzersetzung übergegangen sind, nachzuweisen. Stoffe wie Ulmin, Gein etc. zersetzen das Goldchlorid sehr schnell. Noch nicht in Fäulniss übergegangene thierische oder vegetabilische Materien können zwar bei sehr langem Kochen auch wohl das Gold reducirt aus seinen Lösungen ausscheiden, allein es erfolgt dieses erst nach längerer Zeit, und die Beurtheilung, ob in einem Wasser faulende organische Stoffe enthalten sind, ist bei Befolgung der angegebenen Methode im Wesentlichen nicht beschränkt. (*Journ. de Chim. et de Pharm.* 3. *Sér. T. XIII. p.* 164—168.)

Ueber den Ammoniakgehalt der Atmosphäre, von Geo. Kemp.

Kemp hat einige Versuche in Bezug auf den Ammoniakgehalt der Atmosphäre angestellt. Die Vorrichtung, mit deren Hülfe die Ammoniakbestimmungen gemacht wurden, bestand im Wesentlichen in einem mit Sublimatlösung gefüllten Glasgefässe, das mit einem Aspirator von 2760 Cubik-Zoll Inhalt verbunden war. Die Luft kam durch die Wirkung des Aspirators mit der Sublimatlösung in Berührung. Der ganze Apparat wurde auf einem Hügel etwa 300 Fuss über dem irländischen Meere unter 5° 30′ L. und 34° 12′ Br. an einem von zufälligen Ammoniakausdünstungen freien Orte 4 Fuss hoch über dem Boden aufgestellt.

Am 29. April 1847 wurden 10 Gallons Luft durch die Sublimatlösung hindurchgezogen. Es war dadurch ein kaum merklicher Niederschlag erfolgt. Am folgenden Tage trat gegen 12 Uhr ein bedeutender Sturm mit Hagel ein, und es fand sich nachher, nachdem nur etwa 2 Gallons Luft durch die Sublimatlösung gestrichen waren, ein sehr merklicher Niederschlag. Das Ammoniak, welches diesen Niederschlag hervorbrachte, musste also während des Sturmes erzeugt, oder, wenn es schon vorher in der Atmosphäre vertheilt vorhanden war, durch den Regen zur Erde gebracht sein.

Ein am 30. Juni mit demselben Apparate, nur mit grösserem Aspirator, angestellter Versuch wurde 12 Stunden lang ununterbrochen fortgesetzt. Der Tag war durchaus heiter und kaum eine Wolke sichtbar. Es fand sich nach Beendigung des Versuchs eine nur

so geringe Menge Niederschlag, dass man ihn nicht von der Flüssigkeit trennen konnte.

Am 1. Juli wurde der vorige Versuch fortgesetzt. Nach 12 Stunden hatte der Niederschlag augenscheinlich der Zeitdauer proportional zugenommen. Das Quantum Luft, das während dieser beiden Tage durchgegangen war, betrug 24840 Cub.-Zoll, worin der Wägung des Quecksilberniederschlags zufolge 1,8 Millegramm Ammoniak enthalten sein müssten.

Da bei diesen Bestimmungen der durch Ammoniak in der Sublimatlösung erzeugte Niederschlag den Uebelstand hat, dass er seiner feinen Vertheilung wegen mit durchs Filter geht, so wurde er durch Kochen der Flüssigkeit in die Verbindung Hg Cl + 2 HgO + Hg Ad verwandelt, die sich leicht abfiltriren lässt und sich ihres hohen Atomgewichtes wegen sehr gut eignet, geringe Mengen von Ammoniak zu bestimmen. Der Verf. empfiehlt sogar, statt der Ammoniakbestimmung mit Platinchlorid bei der Verbrennung organischer Körper mit Natronkalk, die eben beschriebene mittels einer Sublimatlösung anzuwenden, und meint, dass letztere vortheilhafter sei. (*Chemic. Gaz.* 1848 p. 99—102.)

Ueber einige Bestandtheile der Flechten, von Stenhouse.

Es kam vor einiger Zeit eine Sorte der Roccella vom Vorgebirge der guten Hoffnung nach London, welche von den Orseillefabrikanten verworfen wurde, weil sie bei dem gewöhnlichen Zubereitungsprocesse zu wenig Orseille daraus erhielten. Der Verfasser hat hierdurch Veranlassung genommen, diese und einige andere Flechten auf ihren Farbstoff zu prüfen. Die Untersuchung erstreckte sich auf 3 Varietäten der *Roccella tinctoria* auf die *Evernia Prunastri* und einige usninsäurehaltige Flechten.

I. Südamericanische *Roccella tinctoria*. Die zerschnittene Flechte wurde mit einer grossen Menge Wasser einige Stunden macerirt und dann Aetzkalk hinzugefügt. Es entsteht eine gelbe Lösung des Kalksalzes der farbstoffgebenden Flechtensäure, die man vom Rückstande trennt und mit Salzsäure übersättigt, wodurch sich der Farbstoff als einer dicke gallertartige Masse ausscheidet. Die gewaschene und auf einer Gypsplatte getrocknete Masse wurde in heissem, nicht siedendem, Weingeiste gelöst, und schied sich beim Erkalten in weissen sternförmig gruppirten Nadeln ab. Diese Substanz ist eine Säure, die *α* Orsellsäure (*Alpha Orsellic acid*) von der Zusammensetzung C_{32} H_{15} O_{13} + HO, ihr Barytsalz hat die Formel C_{32} H_{15} O_{13} + BaO.

Aus der Orsellsäure erhielt der Verf. eine zweite Säure, die er *α* Orsellessäure (*Alpha Orsellesic acid*) nennt, indem er die erstere in rohem gallertartigem Zustande mit etwas Wasser mischte, mit Kalk oder Baryt neutralisirte und dann mit Salzsäure fällte. Den gallertartigen Niederschlag, der hierdurch erhalten wird, reinigte man

durch Umkrystallisiren aus Weingeist. Die reine Säure hatte nun die Zusammensetzung C_{16} H_8 O_7 + HO, und ihr Barytsalz die Formel C_{16} H_8 O_7 + BaO.

Die Orsellsäure unterscheidet sich von der Orsellessäure durch ihre Reaction auf unterchlorigsauren Kalk. Die Orsellsäure färbt sich damit zuerst tiefroth, und dann sogleich gelb, die andere nimmt eine violette oder bläuliche, bald verschwindende Farbe an.

Die Orsellessäure bildet einen Aether C_{16} H_8 O_7 + C_4 H_5 O; man erhielt denselben durch Kochen der *α* Orsellsäure mit starkem Alkohol und Abdampfen bis zur Trockne. Er krystallisirt, wenn der trockne Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung abgedampft wird, in flachen Nadeln, die durch etwas anhängendes Harz gelb gefärbt erscheinen.

II. *Roccella tinctoria* vom Vorgebirge der guten Hoffnung. Aus dieser Flechte wurden ganz ähnliche Säuren gewonnen. Die Behandlung der Flechte war genau die der vorigen. Man erhielt eine *β* Orsellsäure C_{31} H_{17} O_{14} + HO, deren Barytsalz die Formel C_{31} H_{17} O_{14} + BaO hat und den Aether einer *β* Orsellessäure.

Ein merkwürdiges Product erhielt Stenhouse, als er die aus dieser Flechte erhaltene Gallertmasse, welche bei dem oben beschriebenen Verfahren aus der Kalklösung mit Salzsäure gefällt wird, trocknete und mit Weingeist kochte. Hierbei entstand der soeben erwähnte *β* Orsellesäther, der sich in Weingeist löste, und eine besondere Substanz, das Roccellinin, das ungelöst bleibt. Letzteres krystallisirt aus starkem Alkohol, wenn man seine Lösung durch Thierkohle entfärbt hat, in weichen zolllangen und haarfeinen Nadeln. Das Roccellinin scheint eine schwache Säure zu sein. Seine empirische Formel ist C_{38} H_{17} O_{15}.

III. *Roccella Montagnei.* Die aus dieser Flechte durch Behandlung mit Kalkwasser u. s. w. erhaltene Säure ist Erythrinsäure, C_{20} H_{10} O_9 + HO. Sie färbt sich mit unterchlorigsaurem Kalk blutroth. Sie lieferte mit Aethyloxyd den Aether C_{20} H_{10} O_9 + C_4 H_5 O und mit Methyloxyd den Aether C_{20} H_{10} O_9 + C_2 H_3 O. Der letztere Aether krystallisirt in noch längeren und feineren Nadeln als der erstere. Aus der Erythrynsäure erhielt man, wie oben aus der *α* und *β* Orsellsäure die entsprechenden *α* und *β* Orsellessäuren, eine Erythrelessäure.

Schlägt man die mit Kalk oder Baryt nochmals neutralisirte Erythrinsäure als Erythrelessäure nieder, so bleibt in der Flüssigkeit eine Substanz, das Pikrerythrin C_{34} H_{21} O_{20} aufgelöst, die man durch Reinigen jener Flüssigkeit, Abdampfen und Umkrystallisiren aus heissem Wasser in gelblichen Krystallen erhalten kann. Sie färbt sich mit unterchlorigsaurem Kalk blutroth.

Kocht man den Kalkwasserauszug der Montagny Roccella bis auf ein Viertel ein, schlägt den Kalk durch Kohlensäure nieder, dampft bis zum Syrup ab und digerirt denselben mit Aether, so zieht letzterer Orcin aus dem Syrup aus, während eine andere Substanz, das

Pseudoorcin C_{10} H_{13} O_{10} darin, zurückbleibt. Nach Entfernung des Aetherauszuges und ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus starkem Alkohol erhält man es in glänzenden farblosen Krystallen. Aus der Lösung in Wasser schiessen grössere Krystalle als aus der in Alkohol an. Unterchlorigsaurer Kalk ist darauf ohne Wirkung.

Stenhouse macht darauf aufmerksam, dass es vortheilhafter sei, statt die ganze Flechte für den Handel zu versenden, die rohen Säuren, so wie sie aus dem Kalkwasserauszuge mittels Salzsäure niedergeschlagen werden, in den Handel zu bringen. Den Werth der Flechten hinsichtlich ihres Reichthums an Farbstoff kann man einmal direct so bestimmen, dass man jenen rohen mit Salzsäure oder Essigsäure aus dem Kalkwasserauszuge erhaltenen Niederschlag direct wägt, oder dass man eine geringere Menge der Flechte mit Kalkmilch auszieht und Chlorkalk von bekannter Stärke dazu setzt, bis die Farbe der Flüssigkeit verschwindet, worauf man aus der verbrauchten Menge Chlorkalk den Gehalt an Farbstoffen beurtheilt.

IV. *Evernia Prunastri.* Aus dieser Flechte stellte der Verf., indem dieselbe mit Kalkmilch ausgezogen, der Auszug mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag getrocknet und mit schwachem Spiritus, so lange bis etwa zwei Drittel gelöst waren, digerirt wurde, die krystallisirte Everniasäure dar. Bei diesem Verfahren bleibt Usninsäure ungelöst zurück. Die Everniasäure färbt sich mit unterchlorigsaurem Kalk nur schwach gelb. Sie hat die Zusammensetzung C_{31} H_{15} O_{13} + HO, ihr Barytsalz die Formel C_{31} H_{15} O_{13}, + BaO + HO, ihr Kalisalz die Formel C_{31} H_{15} O_{13} + KO.

Löst man die Everniasäure in einem schwachen Ueberschusse von Kali, sättigt das Kali nachher mit Kohlensäure und dampft ab, so scheidet sich das Kalisalz einer anderen Säure, der Evernessäure, aus. Man kann sie aus dem Kalisalze mit Hülfe von Salzsäure abscheiden, sie giebt mit unterchlorigsaurem Kalke eine gelbe Farbe. Ihre Zusammensetzung ist C_{18} H_8 O_7 + HO. Der evernessaure Baryt hat die Formel C_{18} H_9 O_7 + BaO + HO. Das Silbersalz ist C_{18} H_9 O_7 + AgO.

Das Orcin, das bisher im Allgemeinen durch besondere Behandlungsweisen der Flechten, die rothen Farbstoff enthalten, mit Ammoniak dargestellt wurde, erhält man nach Stenhouse am besten, indem man α oder β Orsellessäure oder auch Erythrelessäure etwa eine Stunde lang mit Wasser kocht. Es tritt dadurch Kohlensäure aus jenen Säuren aus, während sich Orcin in farblosen Krystallen ausscheidet. Es giebt mit unterchlorigsaurem Kalk eine tief purpurne, schnell in Dunkelgelb übergehende Farbe. Seine Zusammensetzung ist C_{16} H_{11} O_7. Brom und Chlor bilden das Orcin in Bromund Chlororoceid. Ersteres bildet lange geschmacklose Nadeln von der Zusammensetzung C_{16} H_{21} Br O_{13}.

Aus verschiedenen usninsäurehaltigen Flechten hat der Verf. durch Behandlung derselben mit Kalkwasser und nachheriges Fällen mit Salzsäure die Usninsäure dargestellt. (*Philos. Mag.* 3. *Ser. Vol.* 32. *p.* 300—307.)

Kleinere Mittheilungen.

Ueber einige Eigenschaften der Kohle, von Lazowski. Glühende Kohle hat einige merkwürdige Eigenschaften. Taucht man ein Stück reiner aschenfreier Holzkohle glühend in die Auflösungen von Metallsalzen, so reducirt sie das Metalloxyd und es schlägt sich das Metall selbst auf die Kohle mit seinem natürlichen Metallglanze nieder. Es geschieht dieses wenigstens mit den Lösungen der Salze von Zinn, Kupfer, Platin, Palladium, Quecksilber, Silber und Gold. Bei dergleichen Versuchen dürfen die Salzlösungen nicht zu concentrirt sein und keine freie Saure enthalten. Bei Anwendung verdünnter Lösungen von Kupfersalzen nimmt der Kupferüberzug oft sehr verschiedene Farbenschattirungen an, nämlich vom schönsten Himmelblau bis zum Kupferroth. Meistens setzt sich das Metall zuerst an den Extremitäten des reducirenden Körpers ab, einige Metalle aber überziehen sogleich die ganze Oberfläche, und aus der Lösung von Zinnchlorür scheidet die Kohle rings um ihre Peripherie herum glänzende Zinnkrystalle aus. (*Chem. Gaz.* 1848. *p.* 43.)

Zusammensetzung des Brunnenwassers von Hartford, nach W. Bull. Der Verf. hat das Wasser von fünf verschiedenen Brunnen der Stadt Hartford (Connecticut) untersucht. Der Boden ist daselbst ein Alluvium von eisenschüssigem Thon, der auf rothem Sandsteine liegt. In 1000 Th. Wasser waren enthalten:

		I.	II.	III.	IV.	V.
Wasser		999,289	999,449	999,669	999,364	998,818
Schwefels. Kalk		0,069	0,061	0,030	0,079	0,089
Chlorcalcium		0,112	0,070	0,039	—	0,179
Chlornatrium		0,191	—	—	—	0,267
Chlormagnesium		0,041	0,023	0,022	0,081	0,041
Kohlens. Kalk		0,225	0,131	0,021	0,148	—
Kohlens. Talkerde		0,019	—	—	—	0,151
Eisenhaltige Thonerde		0,004	0,038	—	0,004	Spur
Thonerde		—	—	0,014	—	—
Kieselerde		0,018	0,060	0,014	0,004	0,010
Kolens. Natr.	an organ.	0,220	0,109	0,119	0,235	0,267
Kalk	Säuren	—	0,130	0,076	0,044	—
Kalkerde	gebunden	—	—	—	0,023	—
Verlust		0,010	0,046	—	0,018	0,178
		1000,000	1000,000	1000,000	1000,000	1000,000.

(*Silim. americ. Journ.* 2 *Ser. Vol. IV. p.* 385—388.)

Analyse des *Album graecum*, nach H. Vohl. Der Verfasser fand in 100 Theilen 43,049 Kalk, 0,087 Talkerde, 0,302 Kali, 0,438 Natron, 0,001 Kieselerde, 34,461 Phosphorsäure, 7,464 Kohlensäure, 0,037 Chlor, 0,008 Eisen und Verlust und 14,152 organische Bestandtheile = 100. (*Ann. d. Chem. u. Ph Bd. LXV. S.* 268.)

Ein Hülfsmittel bei der Bestimmung des Fibrins im Menschenblute, nach Chatin u. Bouvier. Die fast immer bei der Bestimmung des Fibrins im Menschenblute auftretende Schwierigkeit seiner vollkommenen Abscheidung kann man dadurch aufheben, dass man dem Menschenblute etwas Blut mit sehr plastischem Fibrin, Ochsenblut oder Schweineblut, hinzufügt. Schlägt man das Gemisch

nachher, so zieht sich das Fibrin vollkommen zusammen. (*Compt. rend. T. XXVI. p.* 171.)

Aschenanalysen.

	I. Asche v. Leinsamen. Rammelsberg.		II. Asche v. Leinstroh. Ders.
Kali	26,31		35,44
Natron	1,89		3,71
Kalkerde	8,45		21,00
Talkerde	13,11		5,57
Eisen- u. Manganoxyd	2,00	Fe_2O_3	1,16
		Mn_2O_3	0,28
Phosphorsäure	41,92		12,13
Schwefelsäure	0,10		6,19
Kohlensäure	1,59		8,55
Salzsäure	0,06		3,48
Kieselsäure	0,40		2,49
	100,00		100,00.
In Wasser lösliche Bestandtheile	12,5 p. c.		42,14 p. c.
Aschenprocente	4,219		3,6.

(*Journ. f. pr. Chem. Bd. XLI. S.* 350.)

III. Asche von Hopfen, v. Watts. Hopfen von Hawkhurst in Kent. Die Varietät: *the grape.* Production 12 Cwt. per Acre. Er verlor lufttrocken noch 11½ p. c. durch Trocknen bei 100°.

Kali	19,41	Phosphorsäure	14,64
Natron	0,70	Schwefelsäure	8,28
Kalk	14,15	Kieselsäure	17,88
Talkerde	5,34	Kohlensäure	11,01
Thonerde	1,18	Chlor	2,26
Eisenoxyd	2,71		
Kohle u. Verlust	2,95		

Summa nach Abzug von 0,51 Sauerstoff = 100,00.

Aschenprocente 6,5.

(*Philosoph. Mag. Vol.* 31. *p.* 450.)

Bemerkung über Grove's Versuche, das Wasser durch Hitze zu zersetzen, von Berzelius. Ueber die Centralbl. 1847. S. 635 beschriebenen Versuche Grove's, nach welchen es scheint, dass sich das Wasser in sehr hoher Temperatur zersetzt, bemerkt Berzelius, dass eine solche Zersetzung von der durch die Hitze gesteigerten katalytischen Kraft des Platins herrühren müsse und nicht unmittelbare Folge der Hitze sein könne. Faraday habe schon vor langer Zeit angegeben, dass sich ein in sehr hoher Temperatur entwickeltes Wasserstoffgas nicht mehr durch Platinschwamm mit Sauerstoff vereinigen lasse, dadurch erscheine das Resultat der Grove'schen Versuche begreiflich. (Jahresbericht 27 Jahrgg. Hft. 1. S. 29.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Pharmaceutisches Central Blatt.



10. Mai 1848. **№ 21.**

Redaction: Dr. W. Knop.

Ueber den Döglingthran, von E. A. Scharling.

Es kommt schon seit längerer Zeit eine Sorte Thran unter dem Namen Döglingthran im Handel vor, die, wie Reinhardt vermuthet, von der *Balaena rostrata*, dem sogenannten „Dögling" in der Sprache der Färöer, gewonnen wird. Der Verf. hat diesen Thran, wovon eine kleine Quantität nach Kopenhagen gesandt wurde, im Interesse der Direction für den Grönländischen Handel untersucht. Der Döglingthran fängt bei 8° an trübe zu werden und wird einige Grade über 0 durch eine grosse Menge ausgeschiedener Krystalle breiartig. Er liefert ein besseres Brennmaterial für Lampen als der gewöhnliche Thran oder gewöhnliches Oel. Eine dem Verf. zuerst zugesandte Probe war fast farblos und hatte einen widerlichen Geruch, der sich indessen leicht fortschaffen liess, später erhaltene Proben hatten eine dunkle Farbe und einen ebenfalls unangenehmen Geruch. Beide Eigenschaften schreibt der Verf. dem Umstande zu, dass der Thran in unreinen Gefässen versandt wurde. Das Besondere, was diesen Thran auszeichnet, liegt in seinen günstigen Eigenschaften als Beleuchtungsmittel begründet. Er brennt mit hellerer Flamme als der gewöhnliche Thran, so dass die Intensitäten des Lichtes zweier Argand'scher Lampen, von denen die erste mit Thran, die andere mit Döglingthran versehen war, sich wie 1 : 1,57 verhielten. Auch russen die Flammen mit Dögling-

thran versehener Lampen weniger als die, welche gewöhnlichen Thran verbrennen. Zugleich war bei dergleichen Versuchen die Menge von Döglingthran, die in einer Stunde verbrannte, geringer, als die vom gewöhnlichen Thrane zum Hervorbringen desselben Effectes erforderliche. Dieser Thran enthält in dem Zustande, in welchem er von der Grönländischen Compagnie geliefert wird, nur sehr wenig Oelsüss. Sein geringes spec. Gew. = 0,8807 bei 11° gestattet, dass man ihn mit Hülfe eines gewöhnlichen Alkoholometers auf seine Reinheit prüfen kann.

Durch Gefrieren, indem man eine Quantität des Thrans einer Kälte von — 8° aussetzt, schied sich eine feste Fettmasse aus, die man abfiltrirte und zwischen Papier auspresste. Nach mehrmaligem Auspressen schmolz sie bei 24°. Sie war ein Gemenge von verschiedenen Fettmassen und enthielt ein wenig Wallrath.

Beim Kochen mit käuflichem Kali erhielt man eine unklare Seife, die mit Chlornatrium ausgesalzen und in Weingeist aufgelöst wurde. Das beim Abkühlen sich ausscheidende Salz wurde mit Aether geschüttelt, um jede Spur von Wallrath zu entfernen, dann in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silber gefällt. Das Silbersalz nahm beim Trocknen eine etwas dunkle Farbe an und hinterliess beim Glühen 38,90 Silber = 41,78 p. c. Silberoxyd. Bei der Verbrennung dieses Silbersalzes wurden folgende Resultate erhalten:

C	42,82	20	=	1500,0	43,01
H	6,93	19	=	237,5	6,82
Ag	41,78	1	=	1449,0	41,55
O	8,47	3	=	300,0	8,62
	100,00			3486,5	100,00.

Diese feste Fettmasse fand sich übrigens nur in so geringer Menge in dem Thrane vor, dass es der Verf. für nicht unwahrscheinlich hält, dass sie dem Döglingthran gar nicht eigenthümlich, sondern nur eine Verunreinigung desselben sei.

Um den für die Versuche bestimmten Thran rein zu erhalten, löste man ihn in kochendem wasserfreiem Alkohol, der die Hälfte seines Gewichtes davon auflöst. Der beim Erkalten wieder ausgeschiedene Thran wurde mit Wasser gewaschen, dann durch Kohle filtrirt und über Chlorcalcium getrocknet. Der auf solche Weise behandelte Thran ist ganz geruchlos und hat bei 13° ein spec. Gew. von 0,873, bei 19° von 0,8705, bei 20° von 0,868. Da nun das spec. Gew. des rohen Thranes ebenfalls = 0,868 bei 20° ist, so kann die obige Reinigung keine Aenderung in den Bestandtheilen des Thranes hervorgebracht haben.

Der gereinigte Thran giebt bei der trocknen Destillation nur sehr geringe Mengen von Acrylverbindungen; man fand darin weder eine merkliche Menge von Aschenbestandtheilen, noch eine Spur von Iod. Er ist ein sehr schlechter Leiter der Elektricität. Der Döglingthran nimmt Sauerstoff aus der Luft auf; leitet man längere Zeit einen Strom Luft durch den Thran, so nimmt er an spec. Gew. zu

und wird dickflüssiger. Bei 22° hatte eine Probe, die sechs Wochen lang der Luft und dem Sonnenlichte ausgesetzt gewesen war, das spec. Gew. von 0,942. In flachen kleinen Gefässen bedeckt er sich auf der Oberfläche mit einer dünnen zusammenhängenden Haut, doch trocknet der Rest dann erst sehr langsam aus.

Bei der trocknen Destillation gingen zuerst einige dunkle Tropfen, dann ein farbloses Destillat über. Die Gase, die sich bei der Destillation entwickelten, bestanden aus Kohlensäure und Kohlenwasserstoffen. In dem Destillate konnte weder eine merkliche Menge von Fettsäure noch von Acrylverbindungen entdeckt werden.

Die Hauptmasse des Döglingthranes macht eine eigenthümliche, der Oelsäure ähnliche Säure aus, die der Verf. vor der Hand Döglingsäure nennt. Beim Kochen mit Kali bildet sich aus dem Döglingthrane eine, wahrscheinlich durch Wallrath, trübe Seife. Beim Kochen mit Kalkmilch entsteht eine körnige Masse, und man findet im darüber stehenden Wasser nur Spuren von Oelsäure.

Um die Säuren des Döglingthrans näher zu bestimmen, hat der Verf. folgendes Verfahren befolgt. Der Thran wurde 10 Stunden lang mit fein geriebener Bleiglätte bei einer Temperatur von 110—130° erhalten, während fortwährend geringe Mengen Wasser hinzugesetzt wurden. Zu der Zeit, wo nach der Zersetzung einer Probe mittels Salzsäure die abgeschiedenen fetten Säuren in Alkohol von 87° Tr. bei 20° vollkommen löslich waren, wurde die Verseifung als vollendet angesehen. Das Bleipflaster wurde nun wiederholt mit Wasser ausgekocht und in die filtrirte wässrige Flüssigkeit Schwefelwasserstoff geleitet, das Schwefelblei abfiltrirt und die Flüssigkeit selbst abgedampft. Es hinterblieb hierbei ein geringer brauner Rückstand, in welchem der Verf. keinen besonderen Bestandtheil mit Sicherheit nachweisen konnte.

Das ausgekochte Bleisalz wurde nun mit Aether geschüttelt, wodurch sich ein Theil löste, ein anderer Theil aber ungelöst blieb. Den ungelösten Theil zersetzte man mit Salzsäure. Die dadurch abgeschiedene Fettmasse löste man in Weingeist von 92° Tr. bei 17° auf. Beim Abkühlen mittels Eis schied sich eine krystallisirte Substanz aus, die man in zwei verschiedene Fettsubstanzen zerlegen konnte. Beim Erwärmen auf 49° schmolz sie nämlich zum grösseren Theil, und dieser flüssig gewordene, abgegossene Theil hatte beim Erkalten die Eigenschaften des Wallraths. Der Rest schmolz beim Erhitzen auf 100° nicht, er schwoll auf und schien in Zersetzung überzugehen, wurde übrigens nicht näher untersucht.

Der in Aether gelöste Bestandtheil des Bleipflasters wurde, nachdem der Aether abdestillirt war, mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die dadurch abgeschiedene Säure war bei einigen Graden über 0 fest, und stellte bei 16° eine vollkommen klare Flüssigkeit dar. Sie hatte eine gelbe Farbe und röthete das Lackmuspapier stark. Sie gab bei der Verbrennung folgende Resultate:

C	77,06	76,96	38	=	2850	77,03
H	12,47	—	36	=	450	12,16
O	10,47	—	4	=	400	10,81
	100,00				3700	100,00.

Das folgende Barytsalz hat der Verf. im Wesentlichen nach dem von Gottlieb bei der Oelsäure befolgten Verfahren dargestellt. Mit Ammoniak gesättigte Säure wurde mit Chlorbarium gefällt. Das gewaschene Salz wurde in Weingeist von 87° Tr. heiss aufgelöst, es schied sich krystallinisch aus und wurde durch Umkrystallisiren gereinigt. Durch Trocknen bei 100° schmolz das Salz nicht, es sinterte nur zusammen und nahm eine gelbe Farbe an. Die Analyse des Salzes ergab:

C	63,01	62,71	62,42	38	=	2850,0	62,74
H	9,62	9,59	9,68	35	=	437,5	9,61
O	6,17	6,50	6,70	3	=	300,0	6,63
BaO	21,20	21,20	21,20	1	=	955,0	21,02
	100,00	100,00	100,00			4542,5	100,00.

Der Aether der Döglingssäure wurde durch Auflösen der Säure in Weingeist und Einleiten von trocknem salzsaurem Gas als eine ölartige Flüssigkeit abgeschieden, die, nachdem sie mit Wasser gekocht war, neutral reagirte. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium ergab die Analyse:

C	77,75	77,25	42	=	3150	77,77
H	12,56	12,85	40	=	500	12,34
O	9,69	9,90	4	=	400	9,89
	100,00	100,00			4050	100,00.

Bei der Behandlung des Döglingthrans mit salpetriger Säure, die man gasförmig dazu leitet, wird er dunkler und zuletzt fest. Nachdem man diese feste Masse mit Wasser ausgekocht hat, kann man sie mittels Weingeist in zwei Substanzen trennen: die eine ist flüssig, rothgelb und darin löslich, während die andere farblos, fest und in Weingeist nur schwierig löslich ist. Die letztere schied sich bei der Behandlung der vorhin beschriebenen Masse mit Weingeist krystallisirt aus, und stellte nach mehrmaligem Umkrystallisiren eine in 10 Theilen Weingeist lösliche, bei 32° schmelzende Masse dar. Die flüssige Substanz blieb hierbei in der Mutterlauge zurück. (Näheres ist über beide Substanzen nicht angegeben.)

Die Producte der Destillation, die, wie schon oben erwähnt wurde, der Hauptmasse nach eine farblose Flüssigkeit bilden, scheinen Kohlenwasserstoffe, mit einer oder mehreren fetten Säuren, vielleicht auch einem Theile unveränderten Döglingthrans gemengt, zu sein. Auch bemerkt man darunter die flüchtigen fetten Säuren, namentlich Buttersäure.

Aus einer Quantität des Destillates, die erst mit kohlensaurem Natron digerirt, dann mit Wasser gewaschen und nochmals im Wasserbade der Destillation unterworfen wurde, erhielt man eine ölige,

stark riechende Flüssigkeit, die indessen ein Gemenge verschiedener, nicht weiter getrennter Substanzen war.

Bei der Rectification des Destillates über Kalium, das nach 24 Stunden schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich Gas daraus entwickelte, erhielt man eine Flüssigkeit, die mit sehr leuchtender Flamme brannte und einen stark gewürzhaften Geruch hatte. Die Dichte ihres Dampfes fand sich = 5,81. Die Analyse ergab 85,164 p. c. Kohle und 14,510 Wasserstoff, wonach diese Flüssigkeit ein Kohlenwasserstoff von der Formel C_{12} H_{11} ist. Sie ist dieselbe, die Gerhardt für den Kohlenwasserstoff, den er bei der trocknen Destillation des Wachses erhielt, gegeben hat.

Zur Vergleichung hat der Verf. mehrere Analysen von einigen **verschiedenen Thransorten angestellt, wobei folgende Resultate erhalten wurden.**

	Döglingthran.			Keporkakthran.		Tunolikthran.
Kohlenstoff	79,89	79,648	80,01	77,03	77,07	75,91
Wasserstoff	13,89	13,180	13,21	12,63	11,46	12,22
Sauerstoff	6,13	7,170	6,78	10,34	11,47	11,87.

Der Wallrath besteht nach Schmidt's Analyse aus 80,18 Kohlenstoff, 13,22 Wasserstoff und 6,0 Sauerstoff. Diese Zusammensetzung liegt der des Döglingthrans sehr nahe.

Die Hauptmasse des Döglingthrans ist ein leichtflüssiges Fett, das kein Glycerin enthält. Der sich darin findende Wallrath beträgt kaum 1 p. c., ebenso gering sind die übrigen darin gefundenen Fette. Der Thran scheint die Verbindung der Döglingsäure mit einer Base (Döglingoxyd) zu sein, die man von den im Vorigen mitgetheilten Analysen jener Säure und des Thranes selbst auf folgende Weise ableiten kann. Ist die Zusammensetzung des Döglingthranes, wie es die Analysen erfordern, nämlich C_{62} H_{60} O_4, so hat man:

$$\begin{aligned} \text{Döglingsäure} &= C_{38}\ H_{35}\ O_3 \\ +\ \text{Döglingoxyd} &= C_{21}\ H_{25}\ O \\ \hline &= C_{62}\ H_{60}\ O_4. \end{aligned}$$

(*Journ. f. pr. Chem. Bd.* 43. *S.* 257—271.)

Ueber die Einwirkung des Chlorkalks auf organische Körper (Darstellung der Ameisensäure), von W. Bastik.

Die kürzlich so allgemein gewordene Anwendung des Chlorkalks zur Darstellung des Chloroforms hat den Verf. veranlasst, das Verhalten desselben zu anderen organischen Körpern zu prüfen. Die Untersuchung erstreckt sich bis jetzt auf Zucker, Stärke, Holzfaser, Leim und einige andere stickstoffhaltige Körper.

Einwirkung des Chlorkalks auf Zucker. Wenn man einen Theil Chlorkalk mit drei Theilen Wasser anrührt, so dass man eine concentrirte Lösung von unterchlorigsaurem Kalke erhält, in der sich neben Chlorcalcium auch noch vertheiltes Kalkhydrat findet,

so wirkt dieselbe sehr heftig auf eine concentrirte Zuckerlösung ein. Die Temperatur erhöht sich dabei beträchtlich. Die Behandlung muss mit Vorsicht ausgeführt werden; bei einem in grösserem Maassstabe ausgeführten Versuche, bei welchem 4 Pfd. Chlorkalk mit ebenso viel Wasser in einer grossen Glasretorte mit der concentrirten Zuckerlösung zusammengebracht wurden, trat nach wenigen Minuten eine so heftige Explosion ein, dass die Retorte und Alles, was sich in der Nähe befand, zerschmettert wurde.

Leitet man die Operation mit Vorsicht in einer Retorte, so findet man in der Vorlage, auch selbst dann, wenn die Temperatur gestiegen ist, nichts weiter als Wasser, das etwas Chlor enthält, die Zersetzungsproducte sind daher sämmtlich der Art, dass sie von dem Inhalte der Retorte gebunden werden. Bei der Untersuchung des Rückstandes in der Retorte fand sich, wenn man kein Uebermaass von Zucker angewandt hatte, der Zucker und der unterchlorigsaure Kalk vollkommen zersetzt. Man fand nur ameisensauren Kalk, Kalk und Chlorcalcium. Der Verf. erklärt diesen Vorgang auf folgende Weise: $C_{12} H_{10} O_{10} + 6 (CaO ClO) + 6 CaO = 6 (CaO, C_2 H O_3) + 4 HO + 6 (Ca Cl)$. (Dieser Angabe des Verf. zufolge müsste die hier beschriebene Darstellung der Ameisensäure wohl unter allen bis jetzt bekannten, die immer noch umständlich genug sind, die vortheilhafteste sein. Wenn sich kein flüchtiges Product erzeugt, so wird man die Darstellung in offenen Gefässen, und daher auch ohne Gefahr unternehmen können; man würde in Atomen aus 171 Gewichtstheilen krystallisirten Zuckers ($C_{12} H_{11} O_{11}$), 276 Gewichtstheile Ameisensäurehydrat ($C_2 H_2 O_4$), oder aus 100 Theilen krystallisirten Zuckers 161 Th. Säure erhalten. D. Red.)

Besonders ist indessen zu bemerken, dass der Kalküberschuss, den der käufliche Chlorkalk hat, hierbei wesentlich ist. Entfernt man den Kalk aus der Lösung des unterchlorigsauren Kalkes, so erhält man statt Ameisensäure nur Kohlensäure und etwas Chlor; im Rückstande bleibt Chlorcalcium. Man hat $C_{12} H_{10} O_{10} + 12 (CaO ClO) = 12 (CO_2) + 12 (Ca Cl) + 10 (HO)$.

Auf Stärke, Leinen, Baumwolle und andere Varietäten der Holzfaser wirkt der Chlorkalk in derselben Weise wie auf Zucker, nur ist die Einwirkung, wie sich natürlich aus der physisch anderen Beschaffenheit dieser Stoffe ergiebt, nicht so heftig. Es verhalten sich mit einem Worte alle die Substanzen, die Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse, wie sie das Wasser einschliesst, enthalten, ebenso wie der Zucker, dagegen wirkt der Chlorkalk auf kohlenstoff- und wasserstoffreiche Körper, auf Kamphor, flüchtige Oele nicht in derselben Weise; auf Kreosot wirkt er ähnlich wie Chlor.

Thierische Substanzen: Leim, Wolle, Seide etc., die Stickstoff als einen Bestandtheil enthalten, erleiden eine ähnliche Zersetzung wie Zucker, wenn sie mit unterchlorigsaurem Kalk, der freien Kalk enthält, behandelt werden, nur mit dem Accidenz, dass sich noch Ammoniak bildet. Unter gewissen Umständen aber, die

noch nicht näher ermittelt wurden, trat auch der Stickstoff mit dem Kohlenstoff der organischen Substanz zu Cyan zusammen.

Wenn man aufgelösten Leim mit Chlorkalk, der überschüssigen Kalk enthält, behandelt, so geht die Zersetzung schneller vor sich, als die vom Zucker. In die Vorlage geht Ammoniak über, und in der Retorte bleibt ameisensaurer Kalk, Chlorcalcium und Kalk. Der Verf. drückt den Vorgang durch folgende Gleichung aus: C_{26} H_{20} N_4 O_{10} (Leim nach Mulder) + 5 (HO) + 12 (CaO, ClO) + 13 (CaO) = 13 (CaO, C_2 HO_3) + 4 (NH_3) + 12 (Ca Cl).

Der Verf. macht darauf aufmerksam, dass die Wirkung des Chlorkalks in diesen Fällen rein oxydirend* ist, dass die Veränderungen der Substanzen nicht durch das Verbindungsstreben des Chlors zum Wasserstoffe hervorgetreten sind. Auch die Entstehung des Chloroforms macht hierin wohl keine Ausnahme, der Zutritt des Chlors in das Product kann secundär sein, da bei der Bildung von Chloroform gegen drei Theile des Alkohols zerstört und ein Theil in Chlorverbindung verwandelt wird.

Wenn man versuchen will, ob sich bei der Behandlung organischer Materien mit Chlorkalk Ameisensäure bildet, so muss man fast immer die organische Substanz im Ueberschusse anwenden, weil überschüssiger Chlorkalk die Ameisensäure in Kohlensäure verwandelt. Um nun die Ameisensäure in der Flüssigkeit zu finden, giesst man sie von dem Kalkbodensatze ab, und übersättigt mit Schwefelsäure. Die Flüssigkeit trennt man darauf vom abgeschiedenen Gyps und unterwirft sie der Destillation. Der Rest der organischen Stoffe bleibt im Rückstande, das Destillat enthält die Ameisensäure, aber auch Salzsäure. Man neutralisirt das Destillat genau mit Ammoniak, versetzt es mit salpetersaurem Silber und erhitzt. Ist Ameisensäure zugegen, so scheidet sich jetzt nach dem Chlorsilber noch metallisches Silber ab. Durch Ausziehen mit Ammoniak entfernt man das Chlorsilber und berechnet die Ameisensäure aus dem Rückstande von metallischem Silber. (*Pharm. Journ. Vol. VII. No. X. p. 467—471.*)

Ueber die Fettbleiche mittels Chromsäure, von C. Watt sen.

In den letzten Jahren hat man die Chromsäure als ein äusserst nützliches Bleichmittel, namentlich für feste und flüssige Fette, ganz besonders zum Bleichen für Palmöl angewandt. Die Kenntniss einer Methode, nach welcher man das Chrom der verbrauchten Chrom-

---

* Gückelberger hat (s. dies. Jahrg. S. 57) schon darauf hingewiesen, dass die Oxydationsproducte der Blutbestandtheile, auch die des Leims, zu der Vermuthung führen, dass dergleichen Stoffe ein Kohlenhydrat, vielleicht Milchzucker, einschliessen. Das von Bastick angegebene Verhalten thierischer Materien zu Chlorkalk als Oxydationsmittel dürfte den mit der Untersuchung der Thiersubstanzen beschäftigten Chemikern daher besonders beachtenswerth erscheinen. D. Red.

säure möglichst leicht und wohlfeil wiedergewinnen und in Chromsäure verwandeln kann, muss daher für Fabrikanten, welche grosse Mengen von Chromsäure verbrauchen, von Wichtigkeit sein. Der Verf. bediente sich schon seit zwölf Jahren der Chromsäure, um schlechte und dunkle Talgsorten und stark gefärbte Oele, wie Palmöl, Leinöl, Rüböl zu bleichen. Zu diesem Zwecke dienende Chromsäure scheidet man aus zweifach chromsaurem Kali ab. Auf 1 Pfd. gepulverten zweifach chromsauren Kali's, das man in einem irdenen oder bleiernen Gefässe in seinem vierfachen Gewichte Wasser löst, nimmt man unter fleissigem Umrühren 1½ Pfd. Schwefelsäure; die hierdurch entstehende Flüssigkeit enthält ausser Chromsäure und schwefelsaurem Kali noch freie Schwefelsänre, die indessen bei dem Bleichprocesse sehr nützlich ist. Bei Anwendung dieser Mischung zum Bleichen von Fetten sind etwa 5 bis 10 Pfd. chromsauren Salzes auf ½ Tonne stark gefärbter Fette erforderlich. Die festen Fette werden zuerst geschmolzen und eben so wie Oele zuerst durch Absetzen von allen fremdartigen Materien gereinigt, worauf sie, auf ungefähr 54° erhitzt, in einen hölzernen Behälter gegossen werden, der bei Aufnahme einer halben Tonne Fettmasse noch hinreichenden Raum hat, um die Masse umrühren zu können. Man setzt nun das Chromsäuregemisch zu der Talgmasse hinzu und bewegt sie ununterbrochen so lange, bis die Farbe des Fettes verschwunden und an deren Stelle eine erbsengrüne Färbung eingetreten ist. Der Bleichprocess ist hiermit beendet, man fügt einige Eimer voll heisses Wasser zu der Masse, rührt noch 5 Minuten lang um, lässt absetzen und erhält das Fett in einem zum Gebrauche unmittelbar tauglichem Zustande. Der Verf. hatte längere Zeit ein Gemisch wie oben mit einem Zusatze von Salzsäure angewandt, weitere Erfahrungen aber lehrten, dass Schwefelsäure allein günstiger wirkt.

Die Kosten, welche diese Art zu bleichen macht, belaufen sich auf 1 L. für die Tonne, und man musste daher auf Mittel denken, das Chrom aus der reducirten Säure zu gewinnen und wiederum auf Chromsäure zu verarbeiten. Der Verf. verarbeitete die grünen Flüssigkeiten, die sich unter den gebleichten Flüssigkeiten sammeln, Anfangs auf chromsaures Blei, benutzte aber später das folgende von G. Watt jun. angegebene Verfahren, um daraus chromsauren Kalk darzustellen, den man sogleich wieder als Bleichmittel verwendet. Nach diesem Verfahren wird nämlich die grüne Flüssigkeit nach und nach mit zu einem Brei angerührtem Kalke so lange versetzt, bis dadurch die überschüssige Schwefelsäure fast vollständig ausgefällt ist. Hierauf lässt man den Gyps absetzen und zapft die grüne Lösung von schwefelsaurem Chromoxyd in ein anderes Gefäss, worauf man durch ferneren Zusatz von breiförmigen Kalkhydrat das Chromoxyd ausfällt. Der hierdurch entstehende Niederschlag von Gyps, Chromoxydhydrat und überschüssig hinzugesetztem Kalk wird nun ausgewaschen und getrocknet, worauf man ihn auf einer Eisenplatte so lange der Glühhitze aussetzt, bis die grüne Farbe des Chromoxyds verschwunden und eine statt deren auftretende gelbe Färbung

die Bildung von chromsaurem Kalk anzeigt. Durch Zerlegen des chromsauren Kalkes mit Schwefelsäure erhält man dann wiederum die obige Bleichflüssigkeit. Der Verf. macht noch darauf aufmerksam, dass bei gehöriger Einrichtung des ganzen Processes diese Art der Fettbleiche viel wohlfeiler zu stehen komme als manche andere, die, seit derselbe sein Patent genommen (vor 12 Jahren), in Anwendung gekommen sind. Namentlich betrifft dieses den Bleichprocess mittels übermangansauren Kali's, was den Sauerstoff zu schnell abgiebt, und den mittels Luft, die durch die bis zu einem gewissen Puncte erhitzten Materialien getrieben wird. (*Chemic. Gaz.* 1848. pa 123—125.)

Ueber die Manna, von J. Stettner.

J. Stettner, Droguist zu Triest, giebt über seine, auf einer Reise in Sicilien im Sommer 1847 in Hinsicht der Cultur der Mannaesche und des Einsammelns der Manna gemachten Erfahrungen folgenden Bericht. Die Mannaesche (*Fraxinus Ornus*) bildet in den Mannadistricten Capace, Cinesi u. Faharotto, wo die beste Manna gewonnen wird, nicht eigentliche Wälder, wie man meistens annimmt, sie wird vielmehr in besonderen Plantagen gepflegt, die den Pächtern in der reichen Abtei St. Martino, 24 Miglien von Palermo, auf Lebenszeit überlassen werden. Diese Plantagen bilden meistens regelmässige mit *Cactus Opuntia* eingezäunte Vierecke. Die Bäume sind in regelmässigen Reihen angepflanzt, haben 2 bis höchstens 8 Zoll im Durchmesser dicke und 10 bis 25 Fuss hohe Stämme, die man vom ersten Schusse an glatt und rein hält. Der Boden wird sorgfältig aufgelockert und von Unkraut rein erhalten. Nach dem achten Jahre liefern die Bäume Manna, sie werden von da an 10 bis 12 Jahre lang benutzt, worauf man sie umhaut und dafür junge Schösslinge der Wurzeln anzieht. Ein Wurzelstock liefert oft 6 bis 8 und mehr neue Bäumchen. Zur Production der Manna sind junge kräftige Schüsse erforderlich, von denen man aber erst dann Manna gewinnen kann, wenn der Baum keine Blätter mehr nachtreibt und sich daher der Saft im Stamme anhäuft. Die Pflanzer erkennen diese Periode an den Blättern, sie tritt bald früher, bald später ein und das Einsammeln der Manna erfolgt daher bald Anfangs Juli, bald erst im August. Nahe am Boden werden von unten quer über Schnitte in den Stamm gemacht und in den untersten Schnitten kleine Blätter befesigt, die den Saft in ein als Schale dienendes Cactusblatt leiten. So erhält man die *Manna in sorte* (Capace, oder in der Provinz Gerace, die Gerace). Das Einschneiden setzt man bei trocknem Wetter täglich fort, und erhält um so mehr Manna, je länger dieses geschieht. An der einen Seite bleiben die Stämme indessen unbeschädigt, wodurch die Manna an der glatten Rinde leichter herabfliesst, und diese unbeschädigte Seite wird dann im nächsten Jahre angeschnitten, wo die alten Wunden vernarbt sind. Die *Manna cannelata* gewinnt man durch die oberen Schnitte, deren sich

oft 40 an einem Baume zählen liessen; hier ist der Saft nämlich nicht mehr so fett als unten, und trocknet daher leicht zu Röhren und flachen Stücken aus. Nachdem die Manna von den Bäumen abgenommen ist, muss sie noch auf Bretern nachgetrocknet werden, bevor sie in Kisten gepackt werden kann. Die beim Abnehmen der Canoli am Stamme hängenbleibenden Massen werden abgeschabt und bilden die *Manna cannelata in fragmentis*. *Cannelata, Can. in fragm.* u. Capace, und ebenso die Abstufungen bei Gerace kommen zu derselben Zeit von einem Stamme, und zwar desto mehr Cannelata, je jünger, und desto mehr Capace oder Gerace, je älter der Stamm ist. Letztere wird in Sicilien als *in sorte* bezeichnet und ist wohl die wirksamste. Trockne und warme Witterung ist für eine gute Ernte durchaus erforderlich, doch dürfen die Bäume auch nicht zu sehr Samen treiben, wenn der Ertrag reichlich sein soll. (*Arch. d. Pharm.* 2. *R. Bd. LIII. S.* 194—195.)

Ueber die Bestimmung von spec. Gewichten fester Körper, von H. Osann.

G. Rose hat kürzlich gezeigt, dass fein vertheilte Körper fehlerhafte spec. Gewichte geben, und die Wahrscheinlichkeit dargethan, dass bei solchen Körpern durch die Grösse der Oberfläche, welche sie dem Wasser darbieten, eine grössere Menge von Wasser angezogen wird und in den Zustand grösserer Dichte übergeht. Osann bringt einen Einfluss der grösseren oder geringeren Mengen einer Substanz, deren spec. Gewicht man bestimmt, mit in Anschlag. Wenn man es nämlich mit Körpern zu thun hat, die sich mit Wasser benetzen, wie es mit Glas der Fall ist, so werden die aufeinanderliegenden Glaswände ebenso Wasser zwischen sich aufnehmen, wie dieses zwischen zwei unter einem spitzen Winkel gegen einander geneigten Glasplatten aufsteigt. Indem beide Glaswände nun Adhäsion auf das Wasser ausüben, wird sich dieses verdichten. Je mehr Glastheilchen man nun in das Gefäss, mit welchem man die Bestimmungen der spec. Gewichte macht, bringt, desto mehr Wasser wird sich auf solche Weise verdichten können, und desto grösser wird dann auch die relative Menge Wasser sein, die das Gefäss einschliesst. Nimmt diese Wassermenge zu, so wird der Divisor bei der Berechnung kleiner, und daher der Quotient, der das spec. Gewicht ausdrückt, grösser. Bestimmt man dagegen das spec. Gewicht solcher Substanzen, die sich nicht mit Wasser benetzen, was z. B. bei den Körnern des uralschen Platins der Fall ist, so muss hier gerade das Umgekehrte stattfinden, und es müssen mit zunehmenden Mengen der Substanz immer kleinere spec. Gewichte gefunden werden. Denn es wird sich die Flüssigkeit dabei eben so verhalten, wie Quecksilber zwischen zwei unter spitzem Winkel gegen einander geneigten Glasplatten, das sich aus der Spitze nach dem weiteren Theile hin zurückzieht und die engeren Räume leer lässt. Bringt man da-

her eine grössere Menge von kleinen Theilchen einer solchen Substanz in das Wasser des Gefässes, womit man die Bestimmungen macht, so wird letzteres weniger Wasser aufnehmen, wodurch der Quotient kleiner ausfällt. Osann führt als Beispiele die folgenden Bestimmungen der spec. Gew. von Glaspulver an, wovon das mit einem grösseren Quantum Substanz gesuchte auch grösser ausfiel. 1,18 Grm. zeigten nämlich ein spec. Gew. von 2,3165, während sich bei derselben Temperatur, aber bei Anwendung von 115.005 Grm., ein spec. Gew. von 1,4951 fand. Dagegen zeigen die folgenden vom Verf. in einer früheren Arbeit gemachten Bestimmungen des spec. Gew. von uralschen Platinkörnern, dass regelmässig mit zunehmendem absolutem Gewichte ein kleineres spec. Gew. erhalten wurde.

Temperatur	16,5°	16,1°	16,0°	16,0°	15,5°	15,5°
Absol. Gew.	70,0458	60,0260	50,0220	40,1320	30,1490	20,0850
Spec. Gew.	17,3716	17,3741	17,3957	17,4161	17,4645	17,4736.

(*Poggend. Ann. Bd. LXXIII. S.* 605—607.)

Ueber cyanursaures Aethyloxyd und Methyloxyd, von Ad. Wurtz.

Man erhält das cyanursaure Aethyloxyd, wenn man cyanursaures Kali mit schwefelweinsaurem Kali aus einem Oelbade destillirt, als eine im Retortenhalse sich krystallinisch absetzende Masse, die man wiederholt in heissem Alkohol löst, woraus sie in prismatischen, stark glänzenden Krystallen anschiesst.

Das so erhaltene cyanursaure Aethyloxyd schmilzt bei 85° zu einer farblosen Flüssigkeit, die schwerer ist als Wasser. Es siedet bei 276° und geht ohne die mindeste Veränderung zu erleiden über. Die Dichtigkeit des Dampfes fand sich = 7,4 (4 Vol. Dampf). Die Rechnung erfordert 7,37. Diese Dichte und die vom Verf. angestellten (nicht mit angeführten) Analysen führen zu der Formel $C_6 N_3 O_3$, 3 $C_4 H_5 O$. In Wasser ist dieser Aether nur schwierig löslich, dagegen löst er sich leicht in Alkohol und in Aether. Kocht man ihn längere Zeit mit einer weingeistigen Lösung von Kali, so entwickelt er Ammoniak, während sich kohlensaures Kali bildet. Die wiedererzeugte Cyanursäure erleidet in diesem Falle dieselbe Umsetzung, wie die ihr isomere Cyansäure $C_6 N_3 O_3$, 3 $C_4 H_5 O$ + 12 HO = 6 CO_2 + 3 NH_3 + 3 $C_4 H_6 O_2$.

Kocht man schwefelweinsaures Kali mit cyansaurem Kali, so erhält man in der Vorlage eine Flüssigkeit von ausserordentlich reizendem Geruch, die aus cyansaurem und cyanursaurem Aether besteht. Man kann diese beiden Aetherarten sehr leicht durch Destillation trennen, weil die Siedepuncte weit auseinander liegen, der Cyansäureäther siedet nämlich bei 60°, und geht daher zuerst über. Die Eigenschaften dieses Aethers wird der Verf. erst in der Folge näher beschreiben. Der Rückstand in der Retorte ist cyanursaures

Aethyloxyd, man erhält es durch Umkrystallisiren aus Weingeist leicht rein, und zwar in noch besser ausgebildeten Krystallen auf diesem Wege, als auf dem zuerst beschriebenen.

Das cyanursaure Methyloxyd wurde durch Destillation von cyansaurem oder cyanursaurem Kali mit sulfomethylsaurem Kali erhalten. Durch häufiges Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man es in kleinen prismatischen farblosen, bei 140° schmelzenden und bei 295° flüchtigen Nadeln. Die Dampfdichte dieses Aethers fand sich = 5,98 (4 Vol. Dampf). Die Rechnung erfordert 5,94. Die Analysen (die der Verf. nicht anführt) führen zu der Formel $C_6 H_3 O_3$, $3\ C_2 H_3 O$. Demnach müsste die Cyanursäure dreibasisch sein. Ihre Formel würde sein $C_6 N_3 O_3 + 3\ HO$, so wie sie von Liebig zuerst gegeben wurde. Das Resultat der Untersuchung dieser beiden Aether erscheint gegenwärtig um so interessanter, als die von Wöhler kürzlich (Centralbl. 1847. S. 641) veröffentlichten Thatsachen sämmtlich dafür stimmen, dass die Cyanursäure für zweibasisch zu halten und ihre Formel = $C_6\ H\ N_3\ O_4 + 2\ HO$ zu nehmen sei. (*Compt. rend. T. XXVI. p. 368—371.*)

Ueber die Verbindungen der Phosphorsäure mit Bleioxyd, von Ch. Gerhardt.

Gerhardt bemerkt, dass man den bei der Analyse phosphorsäurehaltiger Körper durch Wechselzersetzung mit Bleisalzen in neutralen Lösungen entstehenden Niederschlag als dreifach phosphorsaures Blei ansehe, dass dieser Niederschlag aber nach seinen Versuchen eine variable Zusammensetzung habe. (Es ist bekannt, dass dieses Resultat in neuerer Zeit von verschiedenen Chemikern erhalten wurde, auch vergleiche man hiermit die Abhandlung von Heintz [Centralbl. 1848. S. 103.] D. Red.) Den Niederschlag, den man beim Fällen einer siedenden, im Ueberschuss zu erhaltenden Chlorbleilösung durch phosphorsaure Alkalien erhält, bestimmt Gerhardt zu PO_4 (Pb_2 H) Cl Pb*. Dieses Chlorophosphat ist in siedendem Wasser unlöslich. Es wird bei 100° sehr langsam wasserfrei. Diese Verbindung kann sich in allen Fällen, wo man ein phosphorsaures Salz bei Gegenwart einer Chlorverbindung durch lösliche Bleisalze fällt, bilden.

Das salpetersaure Bleioxyd giebt eine ähnliche Verbindung. Erhält man es in einer Lösung im Ueberschuss, indem man es mit einem phosphorsauren Alkali fällt, so bildet sich ein krystallinisches Salz, das in kaltem Wasser unlöslich ist und die Zusammensetzung PO_4 (Pb_3) NO_6 (Pb) + Aq. hat. Dieses Nitrophosphat krystallisirt aus seiner Lösung in Salpetersäure in sechsseitigen, von einem schief rhombischen Prisma abzuleitenden Tafeln. Siedendes

* Es sind in dieser Abhandlung die Aequivalente und die Bezeichnung von Gerhardt beibehalten.

Wasser zerlegt, es in salpetersaures Bleioxyd und dreibasisch phosphorsaures Blei PO_4 (Pb_3), welches letztere man dagegen unmittelbar erhält, wenn man essigsaures Blei zur Fällung anwendet, oder wenn man umgekehrt das salpetersaure Bleioxyd in die Lösung des phosphorsauren Salzes giesst.

Es ergiebt sich hieraus, dass die Phosphate der Alkalien sich zu den Bleisalzen ebenso verhalten, wie die Alkalien selbst. Ebenso wie letztere, je nach dem Verhältnisse ihrer Mengen, Bleioxyd, Bleichlorid oder Oxynitrate (basische salpetersaure Salze) oder Oxychloride abscheiden, so erhält man auch durch phosphorsaure Alkalien phosphorsaure, nitrophosphorsaure oder chlorophosphorsaure Bleisalze.

Die Pyrophosphate geben ganz andere Resultate mit Bleisalzen, die sie von den Phosphaten sehr gut unterscheiden. Sie bilden bei Ueberschuss von salpetersaurem Bleioxyd kein Nitrophosphat; der flockige Niederschlag, den Pyrophosphate damit geben, ist reines neutrales, pyrophosphorsaures Bleioxyd $PO_{\frac{7}{2}}$ (Pb_2). Verfährt man auch hiermit umgekehrt und giesst man salpetersaures Bleioxyd in die Lösung pyrophosphorsaurer Alkalien, so löst sich der Anfangs entstehende Niederschlag in der Wärme erst wieder auf, und wenn er nachher constant geworden ist, so enthält er veränderliche Mengen alkalischen Salzes. Man kann einen körnigen, in siedendem Wasser unlöslichen Niederschlag von der constanten Zusammensetzung $PO_{\frac{7}{2}}$ (Na Pb) erhalten, wenn man die Auflösung des vorigen Niederschlags bei Siedehitze in die Lösung von überschüssigem pyrophosphorsaurem Natron bringt. Die hier gebrauchten Formeln würden in üblicher Bezeichnungsweise sein:

PO_4 $(Pb_2 H)$ Cl Pb Gerhardt $= 2\ PO + HO + PO_5 + Pb\,Cl$
PO_4 (Pb_2) NO_3 (Pb) + Aq. $= 3\ PbO + PO_5 + PbO, NO_5 + 2\ HO$
PO_4 (Pb_3) $= 3\ PbO + PO_5$
$PO_{\frac{7}{2}}$ (Pb_2) $= 2\ PbO + PO_5$
$PO_{\frac{7}{2}}$ (Na Pb) $=$ NaO PbO + PO_5.

(*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *Sér.* T. *XXII.* p. 505—507.)

Ueber den Einfluss des Salzes auf die Vegetation des Roggens, von Dubreuil, Fauchet u. Girardin.

Die Verff. haben im Jahre 1846 auf dem Gute des Herrn Fauchet zu Bois-Guillaume eine Reihe von Versuchen über den Einfluss des Salzes auf die Vegetation angestellt, deren Resultate in Nachstehendem mitgetheilt sind. Man wählte für die Versuche einen thonigen Kalkboden, der von Natur keine Chlorverbindungen enthielt, die Analysen liessen nur Spuren von Chlor erkennen. Die aus den Versuchen gezogenen Schlüsse sind: 1) Bei Düngung einer Hektare Land mit 200—500 Kilogrm. Salz wird die Ernte gesteigert. 2) Die vortheilhafteste Quantität Salz ist die von 400 Kilgrm. auf eine Hektare. 3) Zur Erzeugung von Stroh zeigte sich die Düngung in dem Verhältnisse von 400—500 Kilogrm. Salz auf eine

Hektare am günstigsten. 4) Zur Erzeugung des Korns war eine geringere Menge Salz, nämlich 300—400 Kilogrm. auf eine Hektare, günstiger. 5) Im Allgemeinen zeigt sich das Salz sowohl in Hinsicht der Erzeugung von Stroh als von Korn günstig, überschreitet man aber das Verhältniss von 200 Kilogrm. Salz auf eine Hektare, so erhält man verhältnissmässig mehr Stroh als Korn. 6) Bei dem Preise von 40 Frc. für 100 Kilogrm. Salz stellt sich bei Anwendung des Salzes als Düngungsmittel die dadurch hervorgebrachte Zunahme an Ernte immer noch als Verlust heraus, und wenn man in einigen Fällen wirklich Gewinn hat, so ist derselbe doch so gering, dass man die Anwendung des Salzes nicht empfehlen kann. Der Verlust berechnete sich aus den Versuchen zu 13—100 Frc. auf eine Hektare, trotz eines gewissen Gewinns durch reichlicheren Ertrag. 7) Kann man den Preis des Salzes auf 20 Frc. für 100 Kilogrm. Salz stellen, so gewinnt man bei Anwendung von 300—400 Kilogrm. Salz auf eine Hektare 61—78 Frc. durch die Salzdüngung im Winter, und 5—30 Frc. durch die im Frühling. 8) Wurde das Salz in Auflösung angewandt, so stellte sich das Verhältniss von 500 Kilogrm. auf eine Hektare am günstigsten; auch in diesem Falle war der Ertrag an Stroh und Frucht reichlicher als ohne Salzdüngung. Die Rechnung stellte sich hierbei so, dass man bei dem Preise von 40 Frc. à 100 Kilogrm. Salz für je 200—300 Kilogrm. auf eine Hektare einen Gewinn von 10—60 Frc. durch die reichlichere Ernte erhielt. Grössere Mengen Salz auf dieselbe Fläche Feld verbreitet, brachten Verlust mit sich. Kann man dagegen das Salz zu dem Preise von 20 Frc. à 100 Kilogrm. erhalten, so hat man bei Verbreitung von 200—300 Kilogrm. Salz auf eine Hektare einen Gewinn von 75 Frc. auf jede Hektare, und bei Verbreitung von 400—500 Kilogrm. auf dieselbe Fläche einen Gewinn von 35—45 Frc. auf jede Hektare. 9) Mit Schwefelsäure gesättigte Ammoniakwässer zeigten sich in Bezug auf grösseren Ertrag günstig, hinsichtlich der Kosten aber, die sie selbst machten, stellte sich ein Verlust heraus. Alle diese Versuche wurden auf gedüngten Feldern angestellt. Zur Aussaat diente russisches Korn. Die Verf. setzen die Versuche in ausgedehnterem Maasse fort und werden die ferneren Resultate später mittheilen. (*Compt. rend. T. XXVI. p.* 308—311.)

Kleinere Mittheilungen.

Die Rinde der *Andansonia digitata* als Fiebermittel, nach Duchassaing. Dr Pl. Duchassaing, Arzt in Guadeloupe, hat die Rinde der *Adansonia digitata* als Heilmitel bei intermittirenden Fiebern, den sogenannten *fièvres paludéennes*, angewandt. Dieses Mittel zeigte sich sehr wirksam, ist mit wenig Kosten anzuschaffen, hat einen angenehmen Geschmack, ist ohne Wirkung auf das Nervensystem und von günstigem Einflusse auf die Verdauung. Die Rinde hob in einigen Fällen das Fieber auf, wo die stärksten Dosen von Chinin wirkungslos blieben. Das

Decoct der Rinde, das man durch Einkochen einer Unze Rinde mit einem Liter Wasser bis auf ein Drittel dieses Volums erhält, genügt meistens, um diese mörderischen Fieber zu heilen. Auch findet sich in den Mémoires der französischen Akademie, dass ADANSON diese Wirkung der Rinde gekannt hat; er schreibt, dass er selbst die Rinde brauchte, um sich von den Fiebern des Senegal zu heilen. Die *Adansonia digitata* findet sich in der französischen Colonie am Senegal ausserordentlich häufig, und dürfte demnach ein nicht unwichtiger Handelsartikel werden. (*Compt. rend. T. XXVI. p.* 254.)

Analysen menschlicher Harnsteine, von Dr. REICH. Der Harnstein, von dem die nachstehende Analyse gemacht wurde, zeigte verschiedene Schichten, eine äussere braune und eine innere gelbgraue. Der Bruch war erdig. Auf Platinblech erhitzt, verflüchtigte sich die Substanz unter Verbreitung des Geruchs in der Hitze zersetzter thierischer Materien bis auf einen geringen Rückstand. Als Bestandtheile wurden gefunden:

Harnsäure	58,45
Saures harnsaures Ammoniak	31,83
Harnstoff, in Alkohol löslich und durch Wasser daraus theilw. fällbar	6,31
In Wasser u. Essigsäure lösl. gelber Farbstoff	2,62
Blasenschleim	0,46
Fett	0,33
	100,00.

Ein zweiter Harnstein hatte eine concentrische Schichtung. Er war von hellgrauer Farbe, seine Bruchfläche erdig. Beim Erhitzen verbreitete er den Geruch wie verbrannte Knochen und schwärzte sich stark. Salzsäure löste diesen Stein unter Aufbrausen. Es fanden sich die folgenden Bestandtheile:

Kohlensaurer Kalk	80,67
Oxalsaurer Kalk	11,82
Phosphorsaurer Kalk	1,58
Phosphorsaure-Ammoniak-Talkerde	0,64
Harnsaures Ammoniak	3,45
Harnsaures Natron	1,14
Fett	0,34
In Essigsäure u. Wasser lösl. Farbstoff	0,12
Blasenschleim	0,28
	100,00.

(*Arch. d. Pharm.* 2. *R. Bd. LIII. S.* 297—299.)

Ueber die Entstehung des Salpeteräthers durch Einwirkung der Salpetersäure auf Brucin, von LAURENT. Wir haben (s. dies. Jahrgang S. 199) die von ROSENGARTEN wiederholten Versuche über die Entstehung des Salpeteräthers und Cacothelins aus Brucin, nach GERHARDT und LAURENT, mitgetheilt. LAURENT besteht darauf, dass bei dieser Reaction (in LAURENT's Aequivalenten) aus 1 Aeq. Brucin = $C_{23} H_{26} N_2 O_4$ + 3 Aeq. Salpetersäure $H_3 N_3 O_9$ = $C_{23} H_{29} N_5 O_{13}$ die folgenden Körper; 1 Aeq. Salpeteräther = $C_2 H_5 N O_3$ + 1 Aeq. Wasser = $H_2 O$ + 1 Aeq. Cacothelin = $C_{21} H_{22} N_4 O_{10}$ entstehen.

Das Cacothelin muss seiner gelben Farbe und seinem Verhalten in der Hitze nach Untersalpetersäure enthalten. Löst man es in Ammoniak, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, die beim Kochen grün und endlich braun wird. Bei zwei Versuchen dieser Art setzte sich einmal eine gelbe Substanz ab, die eine neue in Wasser

und Alkohol unlösliche Base ist und gleichfalls Untersalpetersäure enthält. Sie löst sich unmittelbar in Salzsäure und eine solche Lösung giebt mit Ammoniak einen gelben, gallertartigen, mit Platinchlorid einen orangefarbenen Niederschlag, der beim Trocknen immer dunkler und endlich schwarz wird und dann Goldschimmer zeigt, beim Befeuchten aber wieder orangeroth erscheint. Bei starkem Austrocknen in einer Porcellanschale erscheint er rosenfarben ins Blaue spielend, beim Befeuchten aber ebenfalls wiederum orangefarben. Dieses Platinsalz löst sich in heisser Schwefelsäure mit rosenrother Farbe. Beim Glühen sprüht es Funken, es hinterlässt ungefähr 23 p. C. Platin. (*Ann. de Chim. et de Phys. 3. Sér. T. XXII. p. 463—467.*)

Ueber ein neues Mineral, von Svanberg. Ein an Silber reiches Fahlerz, welches im Centner 99 Loth Silber enthält, hat Svanberg analysirt und mit dem Namen Aftonit belegt. Dieses Erz findet sich in Wermland, in der Gemeinde Wermskog an dem südlichen Gärdsee auf einem Gange, der dieses Erz in hinreichender Menge führt, um die Kosten der Bearbeitung zu decken. Das Mineral ist nicht krystallinisch, hat eine stahlgraue Farbe und einen schwarzgrauen Strich. Sein spec. Gew. ist 4,87. Es hat ungefähr die Härte des Kalkspathes, ist spröde, schmilzt vor dem Löthrohre leicht und verhält sich überhaupt ganz ähnlich wie silberhaltiges Fahlerz. Dieses Erz ist als eigene Art dadurch charakterisirt, dass es nicht wie das Fahlerz Halbschwefelkupfer, sondern Einfachschwefelkupfer enthält. Seine Zusammensetzung kann durch die Formel $R S, Sb S_3 + 6 R S$ ausgedrückt werden. Die Analyse ergab nämlich:

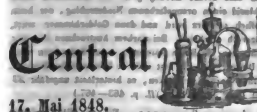
		Schwefelgehalt.	
Kupfer	32,910	16,696	
Zink	6,403	3,161	
Silber	3,094	0,460	21,317
Eisen	1,313	0,758	
Kobalt	0,491	0,267	
Blei	0,043	0,607	
Antimon	24,770		9,249
Schwefel	30,049		
Gebirgsart	1,292		
	100,375.		

(*Berzel. Jahresber. Jahrg. 27. S. 236—237.*)

Bestimmung des Harnzuckers mit Hülfe des Saccharimeters v. Soleil, nach Lepsau. Da der Harnzucker die chemischen Eigenschaften des Rosinenzuckers hat, so lässt sich erwarten, dass man zur Bestimmung des Zuckers im Harne sich sehr wohl des Soleil'schen Apparates bedienen könne. Eine Reihe von Versuchen zeigte, dass der Harn selbst die Polarisationsebene nicht ablenkt, und dass man daher mit Hülfe des Soleil'schen Saccharimeters die Mengen Zucker, die darin enthalten sind, genau ermitteln kann. Als Resultate von 32 Versuchen über diabetischen Harn ergab sich: 1) dass das Maximum im spec. Gewichte des Harns 1,038 und das Minimum 1,017 war; 2) dass das spec. Gewicht des diabetischen Harns der darin enthaltenen Menge Zucker nicht proportional ist, und 3) dass um 7 Uhr Morgens mehr Zucker als um 11 Uhr Morgens, und um 5 Uhr Abends wiederum mehr Zucker als um 11 Uhr Morgens im Harn eines Patienten enthalten war, der seine Hauptmahlzeit um 11½ Uhr zu sich nahm. (*Compt. rend. T. XXVI p. 306.*)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches



Central Blatt.

17. Mai 1848. № 22.

Redaction: Dr. W. Knop.

Ueber die Entwickelung und Zusammensetzung der Conferven, von Mitscherlich.

Mitscherlich hat die Entwickelung der *Conferva glomerata* unter dem Mikroskope beobachtet, und die Pflanze selbst einer genauen Analyse unterworfen. Die Alge wurde auf eine Glasplatte gelegt und mit einer zweiten dünnen Glasplatte bedeckt. Um diese obere Platte herum wurde, wo sie die zweite Platte berührte, ein lockerer Baumwollenfaden gelegt, wovon die Enden in ein neben dem Mikroskope stehendes Glas mit Wasser hingen, dessen Niveau nur um weniges niedriger war als die Glasplatte, und durch Zugiessen während des Verdunstens immer auf diesem Stande erhalten wurde. Wenn sich durch den Vegetationsprocess Gas entwickelt hatte, so wurde die Platte etwas gehoben, so dass die Pflanze stets ganz mit Wasser umgeben war. Auf solche Weise konnte die Pflanze mehrere Wochen lang beobachtet werden.

Die vollkommen ausgebildeten Zellen der *Conferva glomerata* haben einen Durchmesser von 0,05 Mm. und eine Länge von 0,4 Mm. und liegen der Länge nach an einander. Sie bilden zuweilen einen langen Faden, zuweilen kommen daran Verästelungen vor, gewöhnlich an den Enden des Fadens, indem die Seitenzelle mit dem Ende der Zelle verbunden ist, mit welcher sie einen stumpfen Win-

kel bildet. Zuweilen hat jede Zelle einen Nebenast; seltener zwei oder drei.

Die ganze Pflanze mit allen ihren Aesten ist mit einer gemeinschaftlichen zusammenhängenden Haut umgeben. Bei den ausgebildeten Zellen ist sie von der Haut der einzelnen Zellen oft deutlich zu unterscheiden. Sie widersteht der Einwirkung von Säuren länger als die Zellenhaut, obgleich sie viel dünner ist. Lässt man zu der Pflanze unter dem Mikroskope Schwefelsäure fliessen, so löst sich die Zellenhaut auf, und wenn die äussere irgendwo eine Oeffnung bekommen hat, so fliesst der Inhalt aus, wobei die äussere Haut wie ein hohler Schlauch zurückbleibt. Zuletzt wird aber auch diese Oberhaut von der Schwefelsäure aufgelöst, sie wird aber nicht gebräunt und ist von der Substanz der Langzellen des Holzes oder der der Zellen des Steins von Steinfrüchten verschieden. Sie wird durch Iod und Schwefelsäure nicht blau und ist also nicht Cellulose. Sie stimmt, soweit die Eigenschaften durch Reactionen ermittelt werden konnten, am meisten mit der Zellensubstanz der Hefe überein.

Die Substanz der Zellen selbst ist Cellulose. Die einzelnen Zellen werden beim Uebergiessen mit Iod braun, und wenn man Schwefelsäure auf die blau gefärbte Wand fliessen lässt, intensiv blau, worauf sie sich unter Verschwinden aller Färbung auflösen. Zu dergleichen Versuchen eignet sich eine Auflösung von Iodnatrium oder Iodkalium, der man so viel Iod, als sie aufzulösen vermag, hinzugefügt hat, am besten. Iodwasser enthält zu wenig Iod, und Iodtinctur lässt beim Zusammenkommen mit Wasser festes Iod fallen, was die Beobachtung stört. Diese blaue Färbung, die das Iod hervorbringt, kann nur von Stärke herrühren. Dass diese Färbung, welche die Cellulose bei Behandlung mit Iod und Schwefelsäure zeigt, nach dem Auswaschen mit Wasser einen farblosen Rückstand hinterlässt, wenn man nicht neue Schwefelsäure hinzusetzt, rührt davon her, dass bei Zusatz von Wasser und Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure die Stärke in Dextrin umgebildet wird.

Erhitzt man die Conferve mit Salzsäure von gewöhnlicher Concentration, so schwillt die Zellenwand auf und zertheilt sich in einzelne Fasern, deren Durchmesser weniger als 0,0005 Mm. beträgt, und die oft so lang wie die Zellen erscheinen. Sie liegen nebeneinander in der Längsrichtung der Zellen; eine spiralförmige Lagerung oder eine Kreuzung konnte nicht wahrgenommen werden. Eine solche Zertheilung von Zellen in Fasern findet bei vielen aus Cellulose bestehenden Zellen statt; man kann sie sehr schön an den Bastfasern vom Flachse beobachten. Sie findet auch bei mechanischer Zertheilung, z. B. bei der Papierbereitung, statt.

Der Inhalt der Zellen besteht aus einer Gallertmasse, die durch Chlorophyll grün gefärbt ist. Der grüne Farbstoff, der nur ein Minimum darin ausmacht, löst sich beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure auf. Iod färbt diesen gallertartigen Inhalt braun, wodurch man dichtere, darin zerstreut liegende Massen (Kerne) deutlicher unterscheidet. Der Einwirkung der Schwefelsäure widersteht

diese Masse länger als Cellulose. Mit Salpetersäure erhitzt und dann mit Ammoniak übergossen giebt sie xanthoproteinsaures Ammoniak, sie besteht also wohl zum Theil aus Proteinverbindungen.

Die Kerne in der Gallertmasse werden zu einer gewissen Periode undurchsichtig und nehmen an Umfang zu; man kann dann mittels Iod Stärke darin nachweisen. In anderen Conferven, z. B. in den Spirogyren, sind diese Puncte, in deren Innerem sich zuweilen Stärke bildet, noch deutlicher zu erkennen. Die Gallertmasse liegt dicht an den Zellenwänden, oder auch, bei rasch sich entwickelnden Zellen, durch eine klare Flüssigkeit davon getrennt.

Beobachtungen über das Wachsthum und die Vermehrung der *Conferva glomerata* sind gemeinschaftlich von Mitscherlich und Lasch angestellt, woraus sich folgende Reihenfolge der Entwickelung zu erkennen gab:

Am 19. September bestand ein Seitenast aus zwei Zellen, am 21. aus drei, am 23. aus vier, am 24. aus sechs, am 25. aus sieben Zellen. Dieselbe Vermehrung fand bei einem anderen, um eine Zelle davon entfernten Aste statt. Bildung von Zellen in Zellen liess sich nie beobachten, die Vermehrung fand immer nur durch Theilung statt, die meist eintritt, sobald die Zelle 0,4 Mm. Länge erreicht hat.

Gewöhnlich trennt sich die gelatinöse Masse etwas von der Zellwand und an dieser bildet sich zuerst ein kleiner Ring; so war an der vierten Zelle eines Seitenastes am Morgen früh noch nichts wahrzunehmen, dann bildete sich die Anlage zum Ringe, etwa zwei Stunden später betrug der Durchmesser des Ringes schon mehr wie die Hälfte des Durchmessers des inneren Zellraums, die gelatinöse grüne Masse war zurückgedrängt; um 12¾ Uhr ging die Masse, wie es bei solchen gelatinösen Substanzen der Fall ist, auseinander und es bildete sich eine Höhlung; einige Augenblicke nachher trennte sich an der einen Seite die Masse, und um 2½ Uhr war die Bildung vollständig erfolgt; in der Regel erfolgte stets die Trennung der Zwischenwand in 4—5 Stunden; diese Wand ist eine Neubildung und nicht etwa eine Einschnürung; sie bildet im Beginne eine ganz dünne Membran, die quer von einer Zellwand zur anderen geht; an diese Membran legt sich nun mehr Cellulose, und wenn die Zelle sich verlängert und erweitert, so erscheint jede Zelle mit ihrer eigenen Wand, die da, wo sie die Wand der Mutter- und der Nebenzelle berührt, von diesen absteht. Zuweilen geschieht es, dass eine Zellwand nur zur Hälfte sich entwickelt, manchmal auch nur an einer Seite; dann finden spätere Ablagerungen auf diese Bildungen statt, und wenn man nicht die Entwickelung der Membran fortdauernd unter dem Mikroskope verfolgt hätte, könnte man diese Bildungen für beginnende Ein- und Abschnürungen halten. Kocht man die Conferve mit einer Natronlösung von 1,35 spec. Gewicht, welche gar nicht oder nur wenig auf Cellulose einwirkt, sie aber auflockert, so trennen sich häufig die aufgelagerten Massen von dem Stege, der zuerst die Theilung bewirkte, so dass man ihn deutlich beobachten

kann; dasselbe bewirkt Essigsäure. Diese Theilung findet zwar am häufigsten in den Endzellen statt, jedoch auch häufig in anderen, ja selbst in den alten Zellen des Hauptfadens.

An der Art und Weise, wie die gelatinöse Masse durch die sich bildende Membran getheilt wird, beobachtet man recht deutlich, dass die Masse nicht von einer Membran umgeben ist; sowie man überhaupt häufig hervorragende Theile und getrennte Theile der gelatinösen Masse sieht, die nicht von einer Membran umgeben sind. Wenn man Auflösungen, die durch Endosmose wirken, mit den Zellen in Berührung bringt, so entziehen diese der gelatinösen Masse Wasser, und die äusserste Schicht, die dadurch am dichtesten geworden ist, kann leicht als eine Membran erscheinen.

Die Nebenäste bilden sich, indem an einer Zelle eine Ausbauchung stattfindet, und zwar findet diese an allen Zellen stets an demselben Ende statt, so dass, wenn man das Ende, an welchem eine solche Ausbauchung stattgefunden hat, das obere nennt, sie an allen Zellen an dem oberen Ende stattfindet. Diese Ausbauchung verlängert sich zu einer Zelle, und gewöhnlich bildet sich nahe an der Mutterzelle die Membran, welche die Theilung bewirkt. Zuweilen kommt der Fall vor, dass, wenn die Mutterzelle abgestorben oder durch eine Verletzung ausgelaufen, die Zelle des Seitenastes sich in die Mutterzelle hinein verlängert.

Die Bildung des Nebenastes durch eine Ausbauchung ist von besonderem Interesse für die Erklärung der Vermehrung der Oberhefe; auch bei dieser findet keine Zellenbildung in Zellen statt. Zu wiederholten Malen hatte der Verf. bei der Hefe den ganzen Verlauf der Bildung einer Zelle unter dem Mikroskope beobachtet; nie war in dem Knöpfchen, welches zuerst durch Ausbauchung der Mutterzelle entsteht, eine kleine Zelle zu beobachten, ja zuweilen lag vor der Stelle, wo die Ausbauchung stattfand, ein kleines Körnchen des Inhalts der Mutterzelle, nie trat es aber in die junge Zelle hinein. Während bei der Ausbauchung von *Conferva glomerata* eine Oeffnung entsteht, die fast denselben Durchmesser wie die neue Zelle hat, findet bei der Hefe nur eine sehr kleine statt; die Zellmembran selbst wächst wie bei der *Conferva glomerata* fort und inwendig nimmt der gelatinöse Inhalt zu, wovon man gleich an dem Knöpfchen bei Beginn der Ausbauchung durch Iod etwas nachweisen kann.

Die Zellen der Hefe bestehen nur aus einer Zellwand und einem gelatinösen Inhalte, der körnig wird, und die Körner bestehen wieder aus der Zellwand und einem gelatinösen Inhalte, also aus Zellen; die Zellwand ist wahrscheinlich identisch mit der Cuticula der Conferven; die Cellulose-Schicht fehlt der Hefe, sowie den Conferven auch wiederum der Primordialschlauch, den H. v. Mohl in anderen Zellen nachgewiesen hat, fehlt. Die Ablagerung von Stärke findet bei den Conferven wie bei den anderen Pflanzen statt, wenn der gewöhnliche Bildungsprocess in der Zelle vermindert oder ge-

hindert ist, und sie wird wieder verwendet, wenn dieser Process wieder beginnt.

Um das Eigenthümliche in der Zusammensetzung der Conferven am besten zu erkennen, untersuchte der Verf. zuerst *Oedogonium capillare* (*Kützing, Phycologia generalis, p. 255*), bei welchem die Zellwände sehr dünn sind und die Oberhaut so dünn ist, dass sie nur, wenn sie von jenen durch Schwefelsäure getrennt worden ist, sichtbar wird. Durch Iod und Schwefelsäure wird die Zellwand zuerst blau gefärbt, dann vollständig gelöst, während die Oberhaut braun gefärbt wird und lange Zeit noch unverändert zurückbleibt; diese schlägt sich in die Zwischenräume der Zellwand und in die Runzeln derselben so ein, dass sie nicht wie die *Conferva glomerata* als ein zusammenhängender Schlauch davon getrennt werden kann. Der gelatinöse Inhalt füllt bei den Exemplaren, die untersucht wurden und die im October gesammelt worden waren, den ganzen inneren Raum der Zellen aus und in diesem hatten sich noch keine neuen Zellen (Sporen) gebildet, auch wurde er weder für sich, noch nachdem er entfärbt worden war, durch Iod blau gefärbt.

Zur Analyse ist die aus stehenden Gewässern aufgenommene Conferve untauglich, weil zu viel Staub daran haftet. Am besten erhielt man sie aus den Wasserkübeln der Kunstgärtner, doch auch hier haftete Sand daran und man musste daher bei der Verbrennung die Alge innerhalb eines gewogenen Glasröhrchens entwässern, dann in das Verbrennungsrohr schieben, oder nach der Verbrennung das Glasrohr mit dem Rückstande wieder wägen. Das Wasser entwich bei 120° vollkommen, und es ertrug die Substanz eine Temp. von 130° ohne Zersetzung zu erleiden. Eine unter solchen Maassregeln ausgeführte Analyse ergab für die *Conferva glomerata* die Zusammensetzung:

I.		II. Die Asche bestand aus:	
Kohlenstoff	45,70	Schwefels. Kali	0,16
Wasserstoff	5,83	Chlorkalium	0,05
Stickstoff	5.60	Phosphors. Kalk	1,53
Asche	12,27	Kohlens. Kalk	2,14
Sauerstoff	30,60	Kohlens. Talkerde	0,62
		Thon	0,42
		Sand etc.	7,35.

Der kohlensaure Kalk fand sich zum Theil in Krystallen auf der Oberfläche der Alge.

Aus der Untersuchung, soweit sie bis jetzt ausgeführt wurde, geht mit Bestimmtheit hervor, dass die Conferven hauptsächlich aus zwei Substanzen, aus dem vegetabilischen Faserstoffe und einer Proteinverbindung, bestehen. Von der letzteren würde die *Conferva glomerata*, nach dem Stickstoffgehalt berechnet, 35 p. c. enthalten. Berechnet man die Cellulose aus dem Sauerstoffgehalte, so erhält man einen Ueberschuss von Kohlenstoff und Wasserstoff, der theils der Cuticula, theils der gallertartigen Substanz des Inhaltes zukommen muss. Am Schlusse macht der Verf. noch darauf aufmerksam, dass eben die rasche Vegetation dieser Alge, die man unter Glas-

platten beobachtet, den bedeutenden Absatz von Dünger auf dem Boden stehender Gewässer, in welchen Algen sich entwickeln, erklärt. Wo solche Wässer eintrocknen, verbreitet der der Luft ausgesetzte Boden den unerträglichen Geruch und die bekannten schädlichen Ausdünstungen der Sumpfgegenden. Weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand wird der Verf. in der Folge mittheilen. (*Aus d. Berichten der Berl. Akad. — Journ. f. pr. Ch. Bd.* 43. *S.* 158—166.)

Ueber die Darstellung von absolutem Alkohol und die Mischungen von Weingeist und Wasser, v. Jos. Drinkwater.

Prof. Graham theilte der Chemical-Society zu London die folgenden Versuche mit, die von Drinkwater in der Absicht, den Gehalt an wasserfreiem Alkohol in dem von der Steuer gesetzmässig angenommenen Spiritus genau zu bestimmen, ausgeführt wurden.

Zuerst wurde Weingeist von 0,850 spec. Gew. bei 15,5° (= 60° F.) mit gepulvertem kohlensaurem Kali geschüttelt, das man durch Erhitzen bis zum Rothglühen von Wasser befreit hatte. Man liess den Weingeist 24 Stunden mit der Potasche in Berührung und goss denselben hierauf ab. Man brachte nun in eine Retorte so viel frischen gepulverten Aetzkalk, dass der ganze Weingeist, den man nachher dazu goss, davon absorbirt wurde, digerirte 48 Stunden lang, und destillirte nun aus einem Wasserbade bei 82,2° (180° F.). Der so erhaltene Weingeist wurde nun nochmals mit Sorgfalt rectificirt und zeigte hiernach bei 15,5° (60° F.) in zwei Versuchen 0,7946 und 0,7947 spec. Gewicht, was mit der Bestimmung von Rudberg, die von Gay-Lussac u. Anderen angenommen ist, (= 0,7947) bei 15° übereinstimmt.

Um nun zu sehen, ob mit Hülfe von Kalk noch mehr Wasser aus dem Alkohol entfernt werden könne, wurde derselbe Weingeist nochmals über frischem Aetzkalk, nachdem er damit bei gewöhnlicher Temperatur eine Woche hindurch in Berührung gewesen war, destillirt. Zuerst destillirte man sehr langsam aus einem 165°F. heissem Wasserbade bis etwa ein Zwanzigstel übergegangen, hierauf destillirte man noch ein Zwanzigstel rasch, und den Rest endlich, nachdem man die Vorlage gewechselt hatte, wiederum langsam ab. Der jetzt erhaltene Weingeist hatte ein etwas niedrigeres spec. Gewicht; er wog 0,7944 bei 15,5° (60° F.). Diesen letzterhaltenen Spiritus theilte man zu weiterer Prüfung in zwei Theile. Die eine Hälfte wurde nun zum dritten Male mit Kalk, die andere mit wasserfreiem schwefelsaurem Kupferoxyd behandelt. Bei dieser dritten Behandlung mit Kalk pulverte man einige bis zum Rothglühen erhitzte Stücke von frisch gebranntem Kalke, und brachte das Pulver sogleich in einen kleinen blechernen Destillirapparat, den man, damit durch der Hitze das Loth nicht schmelze, in Wasser getaucht hatte. Man liess den Kalk in dem verschlossenen Apparate erkalten und

goss dann den Weingeist dazu; die Menge des Kalkes war aber so gross, dass er nach dem Zusatze des Weingeistes sich ganz trocken anfühlte. Hierauf wurde der Destillirapparat überall fest verschlossen. Die zweite Hälfte, die mit Kupfervitriol behandelt werden sollte, kam in einen ähnlichen Apparat, der mit so viel bis zum Rothglühen erhitztem und völlig von Wasser befreitem Kupfervitriol, den man in dem Apparate hatte erkalten lassen, in Berührung gebracht war, dass das Salz ebenfalls bei weitem nicht vom Weingeiste überdeckt werden konnte; er wurde ebenfalls fest verschlossen.

Man liess nun beide Apparate vier Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Beide brachte man nachher in ein Wasserbad, das man 48 Stunden lang auf 150° F. erhielt. Der übergegangene Alkohol wurde dann nochmals mit der grössten Vorsicht bei höchstens 172° F. rectificirt. Das zuerst übergegangene Zehntel wurde in beiden Fällen als möglicher Weise unrein verworfen. Die beiden verschiedenen Proben zeigten nun bei je zwei Wägungen folgende spec. Gewichte:

Ueber schwefels. Kupferoxyd rectif. Weingeist.		Ueber Kalk rectif. Weingeist.	
I. 0,79470.	II. 0,79472.	I. 0,79409.	II. 0,79412.

Hiernach scheint es, dass das wasserfreie schwefelsaure Kupferoxyd nicht so stark wasseranziehend wirkt, als der gebrannte Kalk.

Bei allen bisherigen Versuchen war die Atmosphäre nicht vollkommen abgeschlossen, es war daher möglich, dass die gesammelten Alkoholproben schon wieder geringe Mengen Wasser aus der Luft angezogen hatten. Man goss die vorhin erhaltenen Proben zusammen, die dann ein spec. Gewicht von 0,7947 zeigten. Man digerirte sie nochmals 14 Tage lang über gebranntem Kalke, den man vorher erst zum Rothglühen erhitzt hatte. Hierauf destillirte man wiederum den Alkohol aus einem Wasserbade von 175° F., fing ihn aber in einer Vorlage auf, die der Luft keinen Zutritt gestattete. Das zuerst übergegangene Zehntel wurde als möglicher Weise wasserhaltig geworden verworfen, und der bei 178—180° F. nachher überdestillirte Rest besonders gesammelt.

Den so erhaltenen Weingeist brachte man nun schnell in eine ausgetrocknete Retorte, und rectificirte ihn nochmals. Das erste übergegangene Zehntel des Destillates wurde bei Seite gebracht, und der Rest, der später überging, als Alkohol betrachtet, der so wasserfrei sei, als man ihn überhaupt auf diesem Wege erhalten kann. Dieser Weingeist hatte nun bei vier Wägungen die folgenden spec. Gewichte bei 15,5° (60° F.) und 29,810 Barometer.

I.	II.	III.	IV.	Mittel.
0,793836	0,793806	0,793798	0,793804	0,793811

Als von diesem Spiritus nun noch einmal eine Probe drei Monate lang mit gebranntem Kalk digerirt und dann destillirt wurde, war sein spec. Gew. unverändert dasselbe geblieben, und man kann daher das spec. Gew. des Alkohols mit grosser Zuverlässigkeit = 0,79381 bei 15,5° (60° F.) annehmen.

Ein solcher Alkohol sollte nun dazu dienen, die Mengen Alkohol, die einem Spiritus von gegebenem spec. Gew. entsprechen, namentlich in dem Alkohol, den die gesetzmässige Stärke hat, zu bestimmen. Der gesetzmässige Spiritus (*revenue proof-spirit*) soll nämlich nach dem Parlamentsbeschlusse ein solcher sein, der bei 51° F. genau ¹²/₁₃ des Gewichtes eines gleichen Raumes Wasser wiegt, d. h. er soll ein spec. Gew. von 0,92308 bei 51° haben; bei 60° F. würde ein solcher Spiritus 0,91984 wiegen. Der Verf. mischte nun den nach dem oben beschriebenen Verfahren dargestellten Alkohol mit Wasser und bestimmte zunächst die Mengen von Alkohol und Wasser, die einen Spiritus von 0,91984 spec. Gew. bei 60° F. liefern. Ein solcher Spiritus hat folgende Zusammensetzung:

	In Gewichtstheilen.	In Maasstheilen.
Alkohol	49,24	100,00
Wasser	50,76	81,82.

Das Gemisch aus 100 Maass Alkohol und 81,82 Wasser zieht sich zusammen auf 175,25 Maass.

Zu fast genau demselben Resultate ist früher Dr. A. Steel gekommen; derselbe gab zur Herstellung eines spec. Gewichtes von obiger Stärke die Vorschrift, 49,2 Alkohol auf 50,8 Wasser zu nehmen.

Die von Lowitz gegebene Tabelle, wonach man die in Spiritus von verschiedenen spec. Gewichten enthaltenen Mengen Alkohol findet, stimmt gleichfalls in diesem Puncte, enthält aber nach dem Verf. an anderen Stellen Fehler.

Der Verf. hat nun mit dem von ihm dargestellten absoluten Alkohol eine Reihe von Mischungen gemacht und deren spec. Gewicht bestimmt. Die Mischungen enthielten genau ½, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 p. c. (Gewicht) an absolutem Alkohol. Die solchen Mischungen zukommenden spec. Gewichte sind in folgender Tabelle enthalten:

Versuch.	Zur Zeit der Mischung.					Zur Zeit der Bestimmungen der spec. Gewichte.		
	Gemisch von Alkohol und Wasser.		Gewicht-Procente an Alkohol.	Temperatur des Zimmers.	Barometerstand.	Spec. Gew. bei 60° F.	Temperatur des Zimmers.	Barometerstand.
	Alkohol.	Wasser.						
1.	5,5 +	1094,5	0,5	60 °F.	29,700	0,99905	60 °F.	29,690
2.	11,0 +	1089,0	1,0	60	29,700	0,99813	60	29,690
3.	22,0 +	1078,0	2,0	60	29,690	0,99629	60	29,500
4.	33,0 +	1067,0	3,0	60	29,718	0,99454	60	29,610
5.	44,0 +	1056,0	4,0	60	29,690	0,99283	60	29,500
6.	55,0 +	1045,0	5,0	60	29.718	0,99121	60	29,610
7.	66,0 +	1034,0	6,0	60	29,742	0,98963	60	29,644
8.	77,0 +	1023,0	7,0	60	29,742	0,98813	60	29,644
9.	88,0 +	1012,0	8,0	60	29,670	0,98668	60	29,800
10.	99,0 +	1001,0	9,0	60	29,670	0,98527	60	29,800
11.	110,0 +	990,0	10,0	60	29,800	0,98389	60	29,566

Mit Hülfe dieser Bestimmungen ist die folgende Tabelle, die die Gewichtsmengen von absolutem Weingeist in Gemischen aus Weingeist und Wasser bis zu 10 Gewichtsprocenten des ersteren enthält, berechnet:

Spec. Gewicht bei 60° F.	Gewichts-Procente Alkohol.	Spec. Gewicht bei 60° F.	Gewichts-Procente Alkohol.	Spec. Gewicht bei 60° F.	Gewichts-Procente Alkohol.	Spec. Gewicht bei 60° F.	Gewichts-Procente Alkohol.	Spec. Gewicht bei 60° F.	Gewichts-Procente Alkohol.
1,0000	0,00	0,9967	1,78	0,9934	3,67	0,9901	5,70	0,9869	7,85
0,9999	0,05	0,9966	1,83	0,9933	3,73	0,9900	5,77	0,9868	7,92
0,9998	0,11	0,9965	1,89	0,9932	3,78	0,9899	5,83	0,9867	7,99
0,9997	0,16	0,9964	1,94	0,9931	3,84	0,9898	5,89	0,9866	8,06
0,9996	0,21	0,9963	1,99	0,9930	3,90	0,9897	5,96	0,9865	8,13
0,9995	0,26	0,9962	2,05	0,9929	3,96	0,9896	6,02	0,9864	8,20
0,9994	0,32	0,9961	2,11	0,9928	4,02	0,9895	6,09	0,9863	8,27
0,9993	0,37	0,9960	2,17	0,9927	4,08	0,9894	6,15	0,9862	8,34
0,9992	0,42	0,9959	2,22	0,9926	4,14	0,9893	6,22	0,9861	8,41
0,9991	0,47	0,9958	2,28	0,9925	4,20	0,9892	6,29	0,9860	8,48
0,9990	0,53	0,9957	2,34	0,9924	4,27	0,9891	6,35	0,9859	8,55
0,9989	0,58	0,9956	2,39	0,9923	4,33	0,9890	6,42	0,9858	8,62
0,9988	0,64	9,9955	2,45	0,9922	4,39	0,9889	6,49	0,9857	8,70
0,9987	0,69	0,9954	2,51	0,9921	4,45	0,9888	6,55	0,9856	8,77
0,9986	0,74	0,9953	2,57	0,9920	4,51	0,9887	6,62	0,9855	8,84
0,9985	0,80	0,9952	2.62	0,9919	4,57	0,9886	6,69	0,9854	8,91
0,9984	0,85	0,9951	2,68	0,9918	4,64	0,9885	6,75	0,9853	8,98
0,9983	0,91	0,9950	2,74	0,9917	4,70	0,9884	6,82	0,9852	9,05
0,9982	0,96	0,9949	2,79	0,9916	4,76	0,9883	6,89	0,9851	9,12
0,9981	1,02	0,9948	2,85	0,9915	4,82	0,9882	6,95	0,9850	9,20
0,9980	1,07	0,9947	2,91	0,9914	4,88	0,9881	7,02	0,9849	9,27
0,9979	1,12	0,9946	2,97	0,9913	4,94	0,9880	7,09	0,9848	9,34
0,9978	1,18	0,9945	3,02	0,9912	5,01	0,9879	7,16	0,9847	9,41
0,9977	1,23	0,9944	3,08	0,9911	5,07	0,9878	7,23	0,9846	9,49
0,9976	1,29	0,9943	3,14	0,9910	5,13	0,9877	7,30	0,9845	9,56
0,9975	1,34	0,9942	3,20	0,9909	5,20	0,9876	7,37	0,9844	9,63
0,9974	1,40	0,9941	3,26	0,9908	5,26	0,9875	7,43	0,9843	9,70
0,9973	1,45	0,9940	3,32	0,9907	5,32	0,9874	7,50	0,9842	9,78
0,9972	1,51	0,9939	3,37	0,9906	5,39	0,9873	7,57	0,9841	9,85
0,9971	1,56	0,9938	3,43	0,9905	5,45	0,9872	7,64	0,9840	9,92
0,9970	1,61	0,9937	3,49	0,9904	5,51	0,9871	7,71	0,9839	9,99
0,9969	1,67	0,9936	3,55	0,9903	5,58	9,9870	7,78	0,9838	10,07
0,9968	1,73	0,9935	3,61	0,9902	5,64				

(*Philos. Mag. Journ. of Sc.* 3. *Ser. Vol.* 32. *p.* 123—130.)

Pharmakologisch-chemische Untersuchung einer als Königschina in den Handel gebrachten Chinarinde v. Reichel.

Reichel, Apotheker in Hohenstein, hat eine Chinarinde, die 1846 von Hamburg aus als Königschina in den Handel gekommen ist, untersucht. Die 1—4 Linien dicke Rinde bildet federspuldicke bis anderhalb Zoll starke Stücke, die 3—18 Zoll Länge haben. Die geschlossenen Röhren sind mehr oder weniger gewunden. Borke und Splint fehlen kaum, an einzelnen stark ausgerollten Stücken fehlt die Oberhaut, unter welcher eine theilweise festhaftende Bastlage von rothbrauner Farbe liegt. Die Flechten, welche sich darauf vorzugsweise finden, sind: *Lepra flava* u. *farinosa*; *Graphis aurantiaca*; *Gr. subcurva*; *Gr. subbifida*; *Gr. elongata*; *Tripethelium clandestinum*; *Lecidea rubrica*; *Lecanora puniсea*; *Lec. pallide-flava*; *Lec. farinoso-marginata*; *Lec. atra*; *Parmelia adpressa*; *Usnea Cinchonarum*. Die ältere wie die jüngere Rinde hat ungleich lange, nicht tief einschneidende Längsrisschen. Die Querrisse finden sich an den älteren Rinden ¼—½ Zoll, bei den jüngeren 1 Zoll weit von einander entfernt. Der Rand der Querrisse ist je nach dem Alter der Rinde mehr oder weniger aufgeworfen, wodurch die Rinden ein zerrissenes Ansehen bekommen. Die Grundfarbe der Rinde ist grau, doch erscheint dieselbe durch die sehr häufig darauf vorkommende *Lepra farinosa* heller. Die Innenfläche zeigt sich hellrostfarben, doch nicht so braun und auch viel feinfaseriger als bei Königschina. Der Querbruch ist ziemlich eben, nach der Innenfläche splittrig und heller. Der Längenbruch ist sehr eben und ohne Fasern. Die meisten Röhren sind vollständig gerollt. Der Geruch ist der eigenthümliche der Chinarinden, der Geschmack ist Anfangs säuerlich, später zusammenziehend bitter. Man erkennt an den Rinden sehr deutlich, dass sie mit Sorgfalt behandelt sind. Alle äusseren Merkmale und auch das chemische Verhalten der Rinde sprechen dafür, dass diese für Königschina ausgegebene Rinde die echte Pseudo-Loxa oder dunkle Jaen-China in starker und schöner Qualität ist. Es finden sich zwischen der Rinde einzelne Röhren Huamalies, echte Königschina und Röhren der *Cinchona suberosa.*

Das Decoct der Rinde gab mit Ammoniak eine dunkelbraune Trübung; mit Iodkalium eine weissliche Trübung und einen geringen lockeren Niederschlag; mit schwefelsaurem Eisenoxydul eine grasgrüne Färbung, später einen blaugrünen Niederschlag; mit Eisenchlorid eine saftgrüne Färbung, später einen starken braunen Niederschlag; mit Brechweinstein einen stark gelblichen Niederschlag; mit salpetersaurem Baryt keinen Niederschlag; mit schwefelsaurem Kupferoxyd eine geringe Trübung; mit Schwefelsäure erst später eine schwach opalisirende Flüssigkeit; mit Sublimat einen stark gelbweissen Niederschlag; mit Gallussäure einen bräunlichen Niederschlag; mit Leim eine gänzliche Fällung als gelblich braunen flockigen zähen Niederschlag; mit oxalsaurem Ammoniak einen geringen weissen

Niederschlag; mit Weinsteinsäure und doppelt kohlensaurem Natron eine Bräunung mit deutlichem gelben Niederschlag; mit Aetzkalk einen gelblichen Niederschlag, der zum Theil im Ueberschusse löslich war; mit Aetzkali einen weisslichen Niederschlag u. Bräunung, zum Theil im Ueberschusse löslich; mit Aetznatron eine starke Bräunung ohne Niederschlag; mit Chlorcalcium keine Reaction; mit Chlorkalk einen starken weissen Niederschlag, der im Ueberschusse löslich war; mit Chlorplatin einen stark voluminösen Niederschlag; mit Ferridcyankalium einen stark bräunlichen Niederschlag, der im Uebermaasse fast vollkommen löslich war und bei Zusatz von Ammoniak sich wieder erzeugte; mit kohlensaurem Ammoniak einen gelblichen, im Uebermaasse zum Theil löslichen Niederschlag.

Bei einer quantitativen Analyse der Rinde wurden gefunden:

	In 3 Unzen = 1440 Gr.	In 1 Pfd. = 16 Unz.	In 100 Th.
Wachs	3,6	19,20 Gr.	0,25
Weichharz	10,4	55,46	0,72
Chlorophyll	8,0	42,66	0,56
Hartharz (Chinaroth)	109,0	581,33	7,57
Gerbestoff (reiner)	59,0	314,66	4,10
Farbestoff (harziger)	18,0	96,00	1,25
Farbestoff (adstring.)	25,8	137,60	1,70
Farbestoff (gelber)	10,0	53,33	0,70
Chinasäure	18.6	99,20	1,29
Gummi	3,5	18,66	0,24
Amylum	14,6	77,86	1,01
Inulin	28,0	149,33	1,95
Gummoin	99,0	528,00	6,89
Medullin	326,0	1738,66	22,65
Lignin (Faser)	350,0	2826.66	36,81
Cinchonin	9,1	48,53	0,63
Chinin	14,5	77,33	1,01
Kali	6,6	35,20	0,46
Kalk	6,0	32,00	0,42
Talkerde	1,5	8,00	0,10
Salzsäure	5,4	28,80	0,37
Kieselsäure	4,5	24,00	0,31
Feuchtigkeit	42,0	228,26	2,92
(Verlust	86,9)	(463,40)	93,91.
	1440,0	7683,13.	

(Arch. d. Pharm. 2. R. Bd. LIII. S. 288—296.)

Ein neues Verfahren der Darstellung gewisser alkalischer Salze, nach R. Alb. Tilghman.

R. A. Tilghman hat auf das in Folgendem beschriebene Verfahren, das Kali aus dem Feldspathe als schwefelsaures, salzsaures

und chromsaures Salz zu gewinnen, ein Patent genommen. Die Feldspäthe, die sich zu solcher Verwendung eignen, sind die kalireichsten, und die in Nachstehendem angegebenen Verhältnisse sind für einen Feldspath von ungefähr 16 p. c. Kaligehalt berechnet. Um schwefelsaures Kali zu gewinnen, macht man ein Gemisch von zwei Theilen Feldspath, einem Theile Kalk, oder einer äquivalenten Menge von kohlensaurem Kalk, und einem Theile schwefelsaurem Kalk (statt dessen auch Schwerspath oder schwefelsaurem Strontian, doch ist der Gyps vorzuziehen), welche Bestandtheile sämmtlich zu einem feinen Pulver zerstossen werden. Dieses Gemenge wird nun ungefähr 8 Stunden lang in einem Reverberirofen einer starken Rothglühhitze ausgesetzt, wobei man es oft umarbeitet, damit alle Theile gleichmässig erhitzt werden. Bei höherer Temperatur geht die Bildung des schwefelsauren Kali's zwar rascher vor sich, doch muss man es verhüten, dass die Masse zum Schmelzen kommt, weil sonst das nachherige Auslaugen des Salzes durch Wasser zu sehr erschwert wird. Bei dieser Operation ist die reducirende Wirkung der Atmosphäre im Ofen sehr nachtheilig, und man muss daher durch zahlreiche Oeffnungen, die man über dem Feuer angebracht hat, für einen gehörigen Luftzutritt und vollständige Verbrennung aller noch oxydirbaren Antheile der Gase Sorge tragen. Nach Verlauf von 8 Stunden wird die Masse aus dem Ofen gebracht und wiederholt ausgelaugt. Die Lauge wird eingedampft und nach der Concentration vom sich ausscheidenden schwefelsauren Kalke getrennt. Wo man als Nebenproduct eine reichliche Menge von schwefligsaurem Gase erhalten kann, erreicht man die Bildung des schwefelsauren Kali's aus dem Feldspath ebenso wohl, indem man denselben mit der doppelten Menge Kalkes oder kohlensauren Kalkes mengt und nun die Dämpfe der schwefligen Säure zu dem rothglühenden Gemenge hinzutreten lässt, wobei letzteres oft umgearbeitet wird. Es bildet sich auch auf diese Weise schwefelsaures Kali, das man durch Auslaugen gewinnt.

Salzsaures Kali erhält man aus Feldspath, indem man Kalifeldspath mit Chlornatrium, Chlorcalcium oder Eisenchlorid bei einer über dem Schmelzpuncte des Kochsalzes liegenden Temperatur erhitzt. Der Patentträger wendet am liebsten Kochsalz an, das mit seinem gleichen Gewichte gepulverten Feldspaths gemengt, gut getrocknet und dann in einen horizontalliegenden eisernen Cylinder gebracht wird, der aussen mit einer feuerfesten Masse beschlagen ist, um das Eisen vor der Wirkung der Flamme zu schützen. Dieser Cylinder hat nur an einem Ende eine Oeffnung, die mit einer eisernen, mit Lehm verkitteten Thür verschlossen ist. In der Thür befindet sich eine kleine Oeffnung, die lose verstopft wird, um sich entwickelnde Gase hierdurch austreten zu lassen. Nachdem man den Cylinder etwa 6 Stunden lang rothglühend erhalten hat, öffnet man die Thür und bringt den Inhalt in einen eisernen Kessel, den man darauf so lange zudeckt, bis die Masse erkaltet ist. Man erhält durch Auslaugen salzsaures Kali, das man von dem anderen Salze durch Krystallisation trennt.

Chromsaures Kali erhält man, indem 4 Th. Feldspath, 4 Th. Kalk, oder eine äquivalente Menge kohlensauren Kalkes und 1 Th. Chromeisenstein zusammen gepulvert und dann 18 Stunden lang im Reverberirofen einer starken Rothgluth ausgesetzt werden. Auch hierbei muss durch genügenden Luftzug die oxydirende Kraft der Luft im Ofen gehörig erhalten, zugleich aber auch eine so hohe Temperatur, dass die Masse im Ofen schmelzen könnte, verhütet werden, damit sie nicht dicht wird. Wenn in der Masse die gehörige Menge chromsaures Kali gebildet ist, so wird sie aus dem Ofen gezogen und mit Wasser ausgelaugt. (*Chemic. Gaz.* 1848. *p.* 147.)

Bericht über eine neue anzubauende, von Lamare-Picquot gesammelte Pflanze, von Gaudichaud.

Lamare-Picquot, ein Reisender, der schon durch die Einführung einer neuen Art des Seidenwurms nach seiner Rückkehr aus Indien bekannt ist, hat aus Nordamerika eine neue Pflanze mitgebracht, die für den europäischen Ackerbau von grosser Bedeutung zu werden verspricht. Die Pflanze gehört zu einer der grossen Abtheilungen der Gattung *Psoralea* (Papilionoceen) und kann vor der Hand zu *P. esculenta* Pursh gebracht werden, von welcher Pflanze sie sich indessen durch die Gestalt des Kelches, der eigenthümlich aufgeblasen und oberhalb der Basis spornähnlich gekrümmt ist, unterscheidet. Der Reisende hat an sehr verschiedenen Orten Wurzeln aufgenommen, die von mehreren Species derselben Pflanzengattung abzustammen scheinen. Diese Wurzeln zeigen nämlich bei variabler Form und Farbe dieselben organischen Charaktere. Alle zeigen eine äussere dicke Rinde, die faserig ist, und deren Fasern concentrische Lagen bilden; ferner eine Centralschicht, die parenchymatös und ebenfalls aus concentrischen Lagen zusammengesetzt ist, deren Schichten weiss und fast blos aus Stärke, die durch die ganze Substanz hindurch gesäet ist, gebildet sind; endlich eine Achse aus Gefässen, die selbst ebenfalls mit Stärke umgeben sind.

Es zeigte sich nun bei der Untersuchung der Wurzel, dass sie ausdauernd ist, die concentrischen Schichten waren nicht etwa den Ringen in den Runkelrüben ähnliche Gebilde, sondern alljährliche Ablagerungen.

Dauert die Pflanze aber aus, so kann dieses in mancher Hinsicht in Bezug auf den Ackerbau vielleicht nachtheilig sein, aber es ist möglich, dass ein solcher Uebelstand durch den merkwürdigen Umstand wieder ausgeglichen wird, dass diese Wurzel, insofern sie alljährlich eine neue Schicht erhält, in der ersten wie in der letzten Schicht eine sehr bedeutende Menge Stärke absondert, die sich in einem stickstoffhaltigen und von schädlichen Bestandtheilen ganz freien Parenchym zerstreut findet, dessen Nahrungsfähigkeit vollkommen erwiesen ist. Der Verf. sagt, eine jede jährliche Schicht einer

solchen Wurzel enthält gewiss so viel Stärke als 2—3 Kornähren. Es ist daher wohl sehr wahrscheinlich, dass die Pflanze, wenn sie cultivirt wird, sehr ergiebig und nützlich werde. PAYEN hat bei der Analyse der Wurzel gefunden

	Aus einer länglichen Wurzel.	Aus einer birnförmigen Wurzel.
Braune Rinde	28,20	28,25
Cellulose u. Lignin	24,59	25,80
Stärkmehl	47,21	45,95
	100,00	100,00

Das Stärkmehl enthält:	
Stickstoffh. Substanz	4,09
Mineral. Bestandth.	1,61
Stärke	81,80
Wasser	12,50
	100,00.

LAMARE-PICQUOT hat aus dem Stärkemehle dieser Pflanze Brot backen lassen, das alle Personen, die es prüften, von gutem Geschmacke befanden, solches Brot liess sich aufbewahren und trocknete nach und nach an der Luft aus. Derselbe hat auch die Beobachtung gemacht, dass die getrocknete Rinde, die einen süsslichen Geschmack annimmt, von den Pferden gern gefressen wird.

Die Stärke dieser Wurzel zeigt nach den Beobachtungen von PAYEN, dass sie am Nabel einen vertieften Punct hat, der an einer der Extremitäten des Kornes liegt und von einigen Warzen, die verschiedentlich zugerundet sind, umgeben ist.

Der nördliche, innerhalb des 33—50° gelegene Theil von Nordamerika bringt eine nicht unbedeutende Anzahl von Arten oder Varietäten der Gattung *Psoralea* hervor, die eine ganz bestimmte Section in dieser Gattung bilden, indem sie sich, abgesehen von den Reproductionsorganen, auch hinsichtlich ihrer Blätter, die den Lupinen ähnlich sind, noch besonders durch die stärkereichen, knolligen, fleischigen Wurzeln, von verschiedener Form und Farbe, die gewöhnlich ästig sind, auszeichnen.

Diese Pflanzen, die vorzugsweise die Nahrung der Nomadenvölker jener Länderstriche ausmachen, verdienen alle Aufmerksamkeit, da sie dort in vielen Gegenden von den Breitengraden, denen Europa angehört, wachsen. Die Pflanze wird nach dem Namen des Reisenden, *Lamare-Picquot*, *Picquotiana* genannt. (*Journ. de Ph. et de Ch.* 3. *Sér. T. XII. p.* 273—277.)

Ueber die Blätterdurchgänge des Quarzes, von KENNGOTT.

Quarz von verschiedenen Fundorten zeigte beim blossen Zerschlagen, wie gewöhnlich, keine Spur von einem bestimmten Blätterdurchgange, der Bruch war muschlig. Die durch Erhitzen der Krystalle hervortretenden Sprünge bildeten dagegen Flächen, welche denen der doppelt-sechsseitigen Pyramide des Quarzes parallel liefen, doch nicht in der Weise, dass sie auf Hemiedrie dieser Krystallform, also nicht auf einen Blätterdurchgang, der einem Rhomboëder ent-

spräche, deuteten. Man fand um so grössere Flächen, je weniger Sprünge durch das Erhitzen entstanden waren, namentlich, wenn man Krystalle zu Anfang des Rissigwerdens zerriss, oder mittels eines starken Messers spaltete. Wenn man die erhitzten Krystalle ins Wasser warf, so vermehrten sich die Sprünge, die Krystalle zerfielen in Stücke und zeigten die Blätterdurchgänge nach einzelnen Flächen der doppelt-sechsseitigen Pyramide oft sehr vollkommen. Die Stücke blieben dabei wasserhell, nur grössere nahmen eine weissliche Farbe an, indem ihre Durchsichtigkeit litt. Dieselben Erscheinungen zeigten sich, wenn man die Krystalle in Kohlenfeuer nicht zu sehr erhitzte. Geschah dieses bis zum Rothglühen und wurden die Krystalle, dann in kaltes Wasser geworfen, so wurden sie milchweiss und nahmen ein opalartiges Ansehen an. Solche Krystalle zeigten dann beim Zerbrechen keine bestimmten Blätterdurchgänge und nur in einigen wenigen Fällen einen rhomboëdrischen. Bei letzteren konnten die entstandenen Bruchstücke aber auch nicht ferner den erst entstandenen Rhomboëderflächen parallel gespaltet werden, sie zeigten vielmehr einen muschligen Bruch. Bemerkenswerth ist die Erscheinung, dass manche Krystalle, wenn sie bis zum Rothglühen erhitzt in Wasser getaucht werden, ihrer ganzen Ausdehnung nach faserig wurden, und zwar so, dass die einzelnen Fasern in der Hauptachsenlinie endeten, und gegen diese Linie gleichmässig schief geneigt waren. Auf einem Querbruche (rechtwinklig auf die Hauptachse) erscheint das eine Stück daher kegelförmig erhaben, das andere Stück vertieft und strahlig, die Strahlen gehen von der Hauptachse aus. Bisweilen erscheinen die Fasern auch gebogen. Auf einem Bruche parallel der Hauptachse erscheint der Krystall milchweiss, seidenglänzend. (*Poggend. Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. LXXIII. S.* 602—605.)

Kleinere Mittheilungen.

Ueber den Einfluss des Kochsalzes auf die Milch der Kühe, von Boussingault. Der Verf. hat in der Weise, wie derselbe schon seit mehreren Jahren verfuhr, eine Reihe von Versuchen über den Einfluss, den Kochsalz auf die Milch ausübt, mit einer guten Kuh angestellt. Eine Kuh erhielt im Verlaufe von 3 Wochen zuerst (durchschnittlich) täglich 19,57 Kilogrm. blosses Futter, und lieferte täglich (durchschnittlich) 7,90 Kilogrm. Milch. Später erhielt sie im Verlaufe von beinahe 4 Wochen täglich (durchschnittlich) 19,85 Kilogrm. Futter und täglich 60 Grm. Salz. Sie lieferte bei dieser Nahrung täglich (durchschnittlich) 7,93 Kilogrm. Milch. Diese Resultate (im Originale sind die speciellen Data der täglichen Wägungen angeführt) zeigen, dass das Salz keinen Einfluss auf die Milch des Thieres hatte. (*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *Sér. T. XXII. p.* 503—505.)

Ueber die Krystallgruppirungen des schwefelsauren Kali's, von Pasteur. Das schwefelsaure Kali krystallisirt bekanntlich in doppelt-sechsseitigen Pyramiden, die nicht dem hexagonalen, sondern dem zwei und zweigliedrigen

Systeme angehören. Der Verf. schnitt aus einem Krystalle von äusserordentlicher Regelmässigkeit eine parallelflächige Platte rechtwinklig auf die Hauptachse des Krystalls, und beobachtete dieselbe unter dem Nörrembergschen Polarisationsapparate. Die Krystallplatte zeigte nun einen Stern von sechs verschieden gefärbten Strahlen, die aber am Centrum alle gleiche Winkel einschlossen, woraus hervorgeht, dass die Krystalle aus verschiedenen Partien, die nach einem gewissen Gesetze gruppirt sein mussten, bestand. Unter den Krystallen des käuflichen schwefelsauren Kali's findet man sehr selten einen homogenen, die meisten sind Gruppirungen mehrerer Krystalle, die bei einer optischen Untersuchung leicht erkannt werden können. (*Comptes rend. T. XXVI. p.* 304.)

Aufbewahrung der Gemüse für den Winter. Nach einem im *Moniteur industriel* No. 1145. 1847. gegebenen Berichte hat der franz. Marineminister Versuche anstellen lassen, ob sich die Gemüse nach dem Trocknen wieder anwenden lassen. Es wurden Blätter verschiedener Gemüsearten an der Sonne und bei künstlicher Wärme von 20—30° getrocknet. Dergleichen getrocknete Gemüse lieferten nach einem 2—3stündigen Einweichen in warmem Wasser und nachherigem 2 Stunden lang fortgesetzten Kochen mit frischem Wasser ein gutes Gemüse. (*Arch. d. Ph.* 2. *R. Bd. LIII. S.* 210.)

Ueber den Schmelzpunct, die latente und spec. Wärme des Phosphors, von Desains. Die Resultate einer sehr ausführlichen Arbeit über die angegebenen Puncte sind: 1) Der Schmelzpunct des Phosphors liegt bei 44,2°. 2) Bei einem geschmolzenen Körper, der unter seinem Schmelzpuncte abgekühlt wurde und nun erstarrt, steigt die Temperatur nicht wieder bis zu diesem Puncte. 3) Bei denselben Temperaturgraden ist zwischen den spec. Wärmen des festen und flüssigen Phosphors kein merklicher Unterschied. 4) Innerhalb 0—10° ist die spec. Wärme beider = 0,2°. 5) Die latente Wärme des Phosphors ist 5,4°. (*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *Sér. T. XXII. p.* 432—451.)

Ueber die zur Heilung der Knotenkrankheit und Schleimsucht der Blutegel dienenden Mittel, von Herm. Hasnosas. Der Verf. bemerkt, dass er bei Anwendung der verschiedenen zur Heilung der Schleimsucht und Knotenkrankheit der Blutegel empfohlenen Mittel nur das Chlorwasser und die verdünnte Schwefelsäure wirksam gefunden habe. Bringt man die Thiere in eine Flüssigkeit, die aus 36 Unzen weichen Wassers und 5 Tropfen Chlorwasser gemischt ist, so gerathen die Thiere in eine sehr lebhafte Bewegung, und sondern viel bräunlich-grünlichen Schleim ab. Dieselbe Erscheinung beobachtet man bei Behandlung der Thiere mit verdünnter Schwefelsäure. Man nimmt 5 Tropfen der officinellen verdünnten Säure auf 36 Unzen Wasser und behandelt die gesunden Thiere wöchentlich höchstens einmal damit. Die kranken Thiere bringt man in einen besonderen Behälter und setzt sie täglich einmal in das, in oben angegebenem Verhältnisse mit Chlorwasser oder verdünnter Schwefelsäure vermischte Wasser, wonach sie meistens nach 8—10 Tagen geheilt sind. (*Arch. d. Ph.* 2. *R. Bd. LIII. S.* 255—256.)

Kältemischung nach Jourdan. Der Verf. (Apotheker zu St. Marie du Mont) wendet zur Erzeugung niedriger Temperaturen 1 Th. käufl. Salzsäure u. 1 Th. gepulvertes schwefels. Zink an. Bei einer Temperatur von + 10° sank der Thermometer, als beide Substanzen mit einander gemischt wurden, auf — 2°. (*Journ. de Chim. méd.* 3. *Sér. T.* 4. *p.* 65.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Pharmaceutisches



Central Blatt.

24. Mai 1848. №23.

Redaction: Dr. W. Knop.

Ueber die Veränderungen, welche organische Stoffe bei ihrem Uebergange in den Harn erleiden, von F. Wöhler u. F. Frerichs.

Wöhler und Frerichs haben Thieren, meistens Hunden, verschiedene Substanzen, deren chemische Natur genauer bekannt ist, eingegeben, und dieselben oder deren Umsetzungsproducte im Harne der Thiere wiedergesucht, um die Natur solcher Verwandlungen genauer kennen zu lernen. Die Substanzen reichte man den Thieren mit dem Futter, oder brachte sie mittels eines elastischen Rohrs in den Magen, worauf die Thiere selbst in einen Kasten eingeschlossen wurden, dessen Boden durchlöchert und mit einem Trichter versehen war, so dass der Harn vollkommen aufgesammelt werden konnte.

Versuch mit spiriger Säure (salicyliger Säure). Diese Säure wirkte in Gaben von 1/2—4 Grm., ohne giftig zu sein, stark reizend auf die Schleimhäute. Die Thiere wurden darnach Anfangs unruhig, verloren Schaum aus dem Munde, erholten sich aber bald wieder. Die Säure fand sich in allen Versuchen immer unverändert im Harne wieder, der sie durch die intensiv violette Farbe, die nach dem Zusatze von Eisenchlorid eintrat, erkennen liess. Wiewohl diese Säure mit der Benzoësäure isomer ist, so fand sich niemals

Hippursäure in dem Harne, was bekanntlich nach dem Genusse der letzteren Säure der Fall ist.

Versuch mit blausäurefreiem Bittermandelöl. Die mit dieser Substanz erhaltenen Resultate widersprechen den Angaben von Vogel und Pereira, dass sie giftig sei, und bestätigen die von Robiquet, der sie für unschädlich erklärte. (Dasselbe Resultat erhielt auch Grindley s. Centralbl. 1847. S. 655. D. Red.). Nach vier Tropfen von einem dreimal rectificirtem Bittermandelöl wurden Kaninchen betäubt, fingen an schnell und mühsam zu respiriren, erholten sich aber bald wieder. Zwei Grm. bewirkten, einem kleinen Hunde beigebracht, nach starkem Reize auf die Schleimhäute, Speichelfluss und Schäumen des Mundes, aber keine Erscheinungen von Vergiftung. Der Harn der Thiere, denen man Bittermandelöl eingegeben hatte, reagirte stark sauer, er trübte sich durch ausgeschiedenen, in Quadratoctaëdern krystallisirten oxalsauren Kalk, und enthielt eine grosse Menge Hippursäure. Demnach muss das Bittermandelöl im Organismus in Benzoësäure übergehen, die sich dann ihrerseits in Hippursäure verwandelt.

Versuch mit Amygdalin. Das Amygdalin wirkte nicht giftig. Es findet sich demnach im Thierkörper kein Stoff, der, wie das Emulsin, auf Amygdalin wirkt. Nur bei zwei Versuchen, in welchen stärkere Dosen von Amygdalin, das eine Mal einem jungen, das andere Mal einem ausgewachsenen Hunde gereicht wurden, traten die Erscheinungen einer sehr verlangsamten Blausäurevergiftung ein, ohne dass die Thiere indessen starben. Sie wurden krank, erbrachen sich, die Respiration wurde langsam und schnarchend, die Extremitäten wurden gelähmt.

Diese Erscheinungen dauerten 6—8 Stunden lang an, wornach sich die Thiere aber wieder vollständig erholten. Vielleicht fand hierbei nach und nach eine Umbildung des Amygdalins in Blausäure statt. Die Speisen waren nicht Ursache dieses Verhaltens, da der eine Hund vorher gar nichts, der andere Hund wie gewöhnlich grobes Brot zu fressen bekam. Der Athem hatte in diesen beiden Fällen einen deutlichen Geruch nach Blausäure. Ein Theil des Amygdalins musste indessen durch den Harn unverändert fortgeführt sein, da derselbe auf Zusatz von Emulsin einen deutlichen Geruch nach Blausäure entwickelte. Hippursäure konnte darin nicht nachgewiesen werden.

In den übrigen Fällen, wo Thieren Amygdalin eingegeben wurde, traten weder Zufälle von Vergiftungen ein, noch konnte man Blausäuregeruch in ihrem Athem bemerken. Im Harne konnte weder Amygdalin noch Hippursäure gefunden werden.

Versuch mit Benzoëäther. 2 Grm. Benzoëäther, die einem Hunde in den Magen gespritzt wurden, bewirkten deutliche Zeichen eines starken Rausches, der indessen nach 10 Minuten wieder verschwunden war. Der nachher gelassene Harn war stark sauer, man destillirte einen Theil davon ab, das Destillat enthielt viel kohlensaures Ammoniak, keinen Benzoëäther. Ein eingedampfter Theil des Harns liess nach dem Zusatze von Salzsäure Hippursäure fallen.

Versuch mit peruvianischen Balsam. Der Harn eines Hundes, dem man peruvianischen Balsam gegeben hatte, enthielt Hippursäure, die aus der in dem Balsam enthaltenen Zimmtsäure entstanden war. Zugleich war aber in den Harn auch noch eine andere Substanz, die demselben eine blutigrothe Farbe ertheilte, übergegangen, was in Bezug auf medicinische Wirkung dieses Balsams bemerkenswerth ist.

Versuch mit Gerbsäure. Diese Säure wurde einem Hunde zu ½ bis nach und nach zu 6 Grm. gegeben. Das Thier blieb gesund, jedoch hörten die Stuhlentleerungen bei unvermindertem Appetite auf. Der gelassene Harn hatte Anfangs die normal gelbe Farbe. Später wurde er dunkler, intensiv braun, zuletzt braunschwarz und vollkommen undurchsichtig entleert. Der braune Harn gab mit Eisenoxydsalzen einen blauen, mit Leimlösung keinen Niederschlag. Die Gerbsäure wird daher im Harne in Gallussäure umgewandelt. Eisenoxydulsalze bewirkten eine blauschwarze Fällung, wodurch die Gegenwart von Brenzgallussäure dargethan wurde. Da diese letztere bei Gegenwart von Ammoniak sich so leicht in huminartige Körper verwandelt, so erklärt sich hieraus die Entstehung der braunen Färbung in dem Harne, der alkalisch reagirte. Die dunckle Farbe und die Reaction auf Eisensalze zeigte der Harn noch drei Tage nach der letzten Gabe von Gerbsäure.

Versuche mit harnsauren Salzen und Allantoin lehrten, dass die Harnsäure im lebenden Organismus in ähnlicher Weise wie durch Bleisuperoxyd umgewandelt wird, es bildet sich hierbei Harnstoff und Oxalsäure, und wahrscheinlich auch Allantoin, das übrigens, weil seine Umsetzungsproducte nicht bekannt sind, nicht nachgewiesen werden konnte. Es ist durch diese Versuche daher das zur Thatsache geworden, was man in Bezug auf die Entstehung von Oxalatharnsteinen schon häufiger angenommen hat.

Der Harn eines Kaninchens, in dem man unter natürlichen Verhältnissen sehr wenig Harnstoff nachweisen konnte, enthielt, nachdem das Thier 2½ Grm. harnsaures Kali bekommen hatte, sehr beträchtliche Mengen Harnstoff, seine Menge war mindestens verfünffacht. Im Harne eines Hundes, dem man 1,5 Grm. harnsaures Ammoniak in die Jugularvene gespritzt hatte, fand sich kein harnsaures Sediment, aber zahlreiche Krystalle von oxalsaurem Kalk. Ein Mensch, der Abends 4 Grm. harnsaures Ammoniak einnahm, liess am anderen Morgen einen spec. schweren Harn (von 1032 spec. Gewicht), in dem sich mit wenig harnsaurem Ammoniak gemengter oxalsaurer Kalk absetzte. Bei einem zweiten Versuche, bei dem 4,5 Grm. harnsaures Ammoniak eingenommen wurden, bildete sich ein Sediment von oxalsaurem Kalk, in dem man einzelne Zellen von Epithelium erkannte.

Da bei diesen Versuchen kein Allantoin gefunden werden konnte, so gab man einem Menschen 4 Grm. Allantoin ein, um dessen etwaige Umwandlungsproducte kennen zu lernen. Da sich das Allantoin beim Kochen mit Kalilauge in oxalsaures Ammoniak umwandelt, wurde dieses Salz auch hier im Harne gesucht, doch musste das Allantoin auf eine andere Weise zersetzt sein, da man weder Al-

lantoin, noch Ammoniak, noch Oxalsäure darin fand. Ein zweiter Versuch, bei dem 6 Grm. Allantoin eingenommen wurden, führte zu demselben Resultate.

Das Ergebniss der Versuche mit Harnsäure wirft besonders Licht auf die Erscheinung, dass im Fieberharn die Menge des Harnstoffs in ihrem Verhältnisse zu der der Harnsäure, umgekehrt wie im gesunden Harn, geringer ist und auf die Bildung der Oxalatsteine, die durch Oxydation der Umsetzungsproducte der Harnsäure hervorgerufen erscheint.

Versuch mit Rhodankalium (Schwefelcyankalium). Dieses Salz fand sich, auch wenn es in nur geringen Mengen gegeben wurde, stets im Harne wieder. Es zeigte nicht die giftigen Wirkungen, die ihm von Anderen früher zugeschrieben sind, nur schien es bei grösseren Dosen die Thätigkeit des Rückenmarkes sehr herabzustimmen. Ein Hund, der 5 Grm. Rhodankalium bekommen hatte, wurde kreuzlahm. Eine merkliche anatomische Veränderung des Rückenmarkes konnte indessen nicht bei diesem Thiere nachgewiesen werden. Im Harne fanden sich Samenfaden in grosser Menge.

Versuch mit Rhodallin (Senfölammoniak). Diese Substanz wirkte nicht giftig. Man fand im Harne von Kaninchen, Hunden u. bei Menschen stets Schwefelcyanammonium nach dem Genusse derselben wieder. Demnach erleidet das Senfölammoniak im lebenden Organismus dieselbe Veränderung, die Wertheim durch Erhitzen desselben mit Natronkalk hervorbrachte. Was bei den Versuchen aus dem Allyl wurde, konnte nicht nachgewiesen werden. Knoblauchöl hatte sich nicht daraus gebildet.

Bei Menschen erzeugen mässige Gaben von Rhodallin Aufregung des Nervensystems, Schlaflosigkeit, Herzklopfen u. s. w. Die Verdauungswerkzeuge leiden nicht. Bei einem mit einem Wechselfieberkranken angestellten Versuche, beobachtete man keine Wirkung, acht Gaben zu 1 Gran in der Apyrexie gereicht, hinderten die Wiederkehr des Fiebers nicht.

Versuche mit Chinon. 0,5 Grm. und in einem zweiten Versuche 1 Grm. dieser Substanz, die einem Hunde gegeben wurden, liessen keine Wirkung wahrnehmen. Im Harne fand man nichts davon wieder.

Versuch mit Anilin. Das Anilin wirkte nicht giftig und fand sich nicht im Harne wieder.

Versuch mit Carbolsäure. Die Carbolsäure, die im Castoreum vorkommt, wirkte höchst giftig. Kaninchen, Meerschweinchen und Hunde, denen einige Tropfen mit Wasser verdünnt gegeben wurden, starben stets unter Convulsionen nach Verlauf einer Viertelstunde. Es ist nach den von dem Verf. angestellten Versuchen möglich, dass die Carbolsäure zum Theil die Wirksamkeit des Castoreums bei Hysterischen bedingt. Bei einigen wenigen Versuchen war der Erfolg günstig.

Versuch mit Alloxantin. Aus den bei Menschen mit starken Gaben von 5—6 Grm. angestellten Versuchen scheint hervorzu-

geben, dass sich Harnstoff daraus bildete. Die Substanz fand sich weder selbst, noch etwa als Alloxan im Harne wieder.

Versuch mit Harnstoff. Diese Substanz ging wahrscheinlich unverändert in den Harn über, wenigstens hatte sich kein kohlensaures Ammoniak daraus gebildet; der Harn reagirte sauer.

Versuch mit phosphoriger Säure. Einer Taube, der man 0,5 Grm. phosphoriger Säure, die mit Wasser verdünnt war, eingegeben hatte, blieb Anfangs ruhig, wurde aber nach Verlauf einer Viertelstunde von Respirationsbeschwerden befallen, die von Zeit zu Zeit nachliessen. Später wurde das Thier unruhig, bekam Herzpalpationen, fiel öfters auf die Seite und starb nach einer Stunde.

Die Lungen und Luftwege wurden, mit Ausnahme einiger stark injicirter Stellen, gesund befunden. Die innere Magenauskleidung war grün gefärbt, was aber bei Vögeln oft der Fall ist. Spuren von Entzündungen konnten im ganzen Darmcanale nirgends gefunden werden.

Ein Meerschweinchen, dass dieselbe Menge phosphoriger Säure erhielt, bekam Zuckungen, es trat Schaum vor den Mund und das Thier starb nach einigen Minuten. Es war ein Theil der Flüssigkeit in die Luftröhre gekommen und hatte Erstickung zu Wege gebracht.

Eine grosse Katze, der man 1 Grm. phosphoriger Säure, ebenfalls in verdünnter Lösung in den Magen gespritzt hatte, bekam nach einiger Zeit Respirationsbeschwerden und fing an zu geifern. Sie starb nach 36 Stunden. Der Darmcanal erschien nirgends wesentlich verändert. In der Luftröhre und in den Bronchien hatten sich entzündliche Ausschwitzungen gebildet. (Auch bei diesem Versuche war wahrscheinlich ein Theil der Flüssigkeit in die Luftröhre gekommen. Doch konnte dieser Umstand nicht die alleinige Ursache des Todes sein.) Die Lungen waren normal. Die phosphorige Säure ist demnach giftig. Die Verf. machen, besonders im Zusammenhange mit den Resultaten der folgenden Versuche, auf die Aehnlichkeit, die auch zwischen dem physiologischen Verhalten der entsprechenden Oxydationsstufen des Arsens und Phosphors statt findet, aufmerksam.

Versuch mit Arseniksäure. Ein Kaninchen, das 2 Grm. von einer verdünnten Arseniksäurelösung bekommen hatte, befand sich während der ersten beiden Stunden ganz wohl. Man fand es am andern Morgen todt. Der Magen fand sich bei der Obduction in seiner Textur unverändert, nur an einigen kleinen Stellen entdeckte man leichte Gefässinjectionen. In den dünnen Därmen war ebenfalls nichts Besonderes wahrzunehmen, in den dicken fanden sich die Fäcalstoffe dünnflüssig und die Schleimhaut intensiv geröthet.

Ein junger Hund erhielt gegen 3 Grm. derselben Lösung. Das Thier verhielt sich im Anfange ruhig, erbrach sich und entleerte dadurch einen Theil der eingegebenen Menge, der indessen nicht beträchtlich war. Hierauf erholte es sich wieder, war 2 Stunden

lang ruhig, starb aber während der Nacht. Auch hier hatte sich Durchfall eingestellt.

Der Magen war innen an einigen beschränkten Stellen geröthet. Der Dünndarm war mit einer weissen schleimigen Schicht, in der man unter dem Mikroskope Cylinderepithelium fand, bedeckt. Der Dickdarm war ganz leer und stark geröthet.

Demnach ist die Arseniksäure (der bis jetzt herrschenden Meinung widersprechend) weniger giftig als die arsenige Säure. Auch arseniksaurer Kalk, zu 3 Grm. einem erwachsenen Hunde eingegeben, wirkte langsam giftig. Das Thier liess nach 2 Stunden noch keine deutlichen Vergiftungssymptome erkennen, war aber bis zum anderen Morgen gestorben. Im Magen fand man nachher stark injicirte Stellen, hin und wieder auch linsengrosse Enchymosen, die Schleimhaut im ganzen Darmcanale war geröthet, aber nirgends brandig oder zerstört.

Die Wirkungsweise der Arseniksäure ist in manchen Puncten von der der arsenigen Säure verschieden. Die Arseniksäure wirkt weniger örtlich reizend und langsamer. Ihre Wirkungen treten vielleicht erst nach im Darmcanale vorhergegangener Reduction zu arseniger Säure ein. *(Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. LXV. S. 335—349.)*

Ueber die Analyse schwefelhaltiger Verbindungen und die Säuren des Schwefels, von Fordos u. Gélis.

In neuerer Zeit haben die Verff., ferner Plessy, Wackenroder und Ludwig, sowie Lenoir, die Säuren des Schwefels bearbeitet. Die Verff. liefern gegenwärtig eine Fortsetzung ihrer früheren Untersuchungen von 1842. Es geht indessen aus derselben hervor, dass diesen Chemikern die Arbeiten von Wackenroder, Ludwig u. Lenoir nur theilweise, oder erst nach der Veröffentlichung ihrer Untersuchung bekannt wurden. Wir müssen daher, insofern die vorliegende Abhandlung zum Theil Thatsachen enthält, die durch die deutschen Chemiker bereits bekannt geworden sind, auf dieselbe verweisen, indem wir nur das Folgende aus zwei Abhandlungen der Verff. entnehmen.

I. Die Bestimmungen des Schwefels in seinen Verbindungen führen die Verff. nach Art eines chlorometrischen Verfahrens aus. Sie lösen ein bestimmtes Quantum des zu untersuchenden Körpers auf, und giessen aus einer alkalimetrischen Bürette die Lösung eines unterchlorigsauren Alkali's, deren Gehalt bekannt ist, dazu. Die Lösung unterchlorigs. Alkalien oxydirt nämlich alle niederen Oxydationsstufen, mit Ausnahme der Unterschwefelsäure von Gay-Lussac u. Welter (Dithionsäure S_2O_5), auch ist kein Uebersehuss derselben erforderlich, um die weitere Oxydation der übrigen niederen Säuren des Schwefels zu bewerkstelligen. Ausser der Dithionsäure können daher alle übrigen Oxydationsstufen des Schwefels mit Hülfe dieser Methode in Schwefelsäure verwandelt werden.

Eine zu diesem Zwecke taugliche Probeflüssigkeit erhält man z. B., indem man eine verdünnte Lösung von Kali oder Natron mit Chlor sättigt, und dann noch so viel Wasser dazu fügt, dass ein Decigram unterschwefligsaures Natron ungefähr 25 Cub.-Cent. Flüssigkeit erfordert, um in schwefels. Salz umgewandelt zu werden. Eine solche Lösung verändert sich in gut verschlossenen Gefässen nicht leicht, doch ist es nöthig, sie jedesmal vor dem Gebrauche auf die Stärke ihrer Oxydationsfähigkeit zu prüfen, wozu sich die Umwandlung eines bestimmten Gewichtes unterschwefligsauren Natrons in schwefelsaures sehr gut eignet. Hat man sich von dem Gehalte der Probeflüssigkeit durch einen Versuch überzeugt, so löst man etwa 0,1 Grm. der zu untersuchenden Substanz in 100 Grm. Wasser und säuert diese Lösung etwas an. Hierauf setzt man die Lösung vom unterchlorigsauren Salze so lange hinzu, bis man an dem Geruche desselben, der sich sogleich bemerklich macht, wenn die unterchlorige Säure nicht mehr absorbirt wird, erkennt, dass der Schwefel in der zu prüfenden Verbindung vollkommen zu Schwefelsäure oxydirt ist. Sollte dieses Kennzeichen indessen noch nicht sicher genug erscheinen, so kann man den Punct, wo die unterchlorige Säure anfängt überschüssig zu werden, dadurch bemerkbar machen, dass man die angesäuerte Flüssigkeit mit Indig färbt, dessen Farbe zu diesem Zeitpuncte verschwindet.

Das hierzu nöthige Ansäuren hat weiter keinen Nachtheil, wenn man die zu untersuchende Verbindung in dem angegebenen Verhältnisse in Wasser löst. Selbst wenn man schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze analysirt, wird die freiwerdende schweflige Säure vom Wasser zurückgehalten, und wenn man nun sofort das unterchlorigsaure Salz hinzufügt, so scheidet sich aus unterschwefligsauren Salzen auch kein freier Schwefel ab.

Feste Salze, die man auf ihren Schwefelgehalt prüfen will, kann man auch in der Weise behandeln, dass man sie in ihrem 1000fachen Gewichte Wasser löst, die Lösung mittels Salzsäure ansäuert, durch unterchlorigsaures Kali oder Natron oxydirt und nun mit Chlorbarium den Schwefel als schwefelsauren Baryt ausfällt, um aus dessen Gewicht die Menge des in der Verbindung enthaltenen Schwefels zu berechnen.

In Bezug auf die vorhin angegebene Prüfung der Lösung vom unterchlorigsauren Salze auf ihren Gehalt bemerken die Verff., dass das unterschwefligsaure Natron sich allgemeiner sehr gut zu chlorometrischen Proben eignet. Es erhält sich unverändert an der Luft, und kann chemisch rein käuflich bezogen werden. Es löst sich leicht in Wasser und hat daher viel vor der arsenigen Säure voraus, die man gegenwärtig bei chlorometrischen Proben mit der Burette anwendet.

II. Was die Arbeit der Verff. über die **Säuren des Schwefels** anbetrifft, so erstreckt sie sich auf das Verhalten des Einfach- und Halb-Chlorschwefels zur schwefligen Säure. Aus ihren Angaben muss man schliessen, dass die Pentathionsäure, die Wackenroder

durch Behandeln von schwefliger Säure mit Schwefelwasserstoff erhielt, auch das Hauptproduct der Zersetzung der beiden Chlorschwefel S_2Cl u. SCl durch wässrige schweflige Säure ist, so wie, dass die von Plessy über die Zersetzungen des Chlorschwefels durch wässrige schweflige Säure gemachten Angaben in manchen Puncten einer Berichtigung bedürfen. Plessy (s. Cntrbl. 1847. S. 545) hat nämlich die Existenz zweier Säuren S[illegible] O[illegible] u. S[illegible] O[illegible] angenommen, und ist der Meinung, dass die Producte des Halb-Chlorschwefels, und die des Einfach-Chlorschwefels, wenn schweflige Säure darauf einwirkt, verschieden sein. Dagegen geben Fordos und Gélis jetzt an, dass jene Säuren nicht existirn, und bei dem Zusammenwirken von Einfach-Chlorschwefel sowohl als von Halb-Chlorschwefel, schwefliger Säure und Wasser zu einem gewissen Zeitpuncte der Reaction blos Pentathionsäure entstehe, die sich aber sogleich weiter zersetze, und in Schwefel, Schwefelsäure, Tetrathionsäure und Trithionsäure zerfalle. Das Resultat der Einwirkung von Halb-Chlorschwefel auf schweflige Säure ist der Hauptsache nach genau dasselbe, wie bei der von Einfach-Chlorschwefel und schwefliger Säure, nur scheidet sich zu Anfang der Versuche um so mehr Schwefel ab, je mehr die Chlorschwefelverbindung, die man mit schwefliger Säure behandelt, mit Schwefel gesättigt ist.

Bei der Untersuchung dieser Producte haben die Verff., wie Plessy, die nach der Behandlung von den Schwefelchloriden mit schwefliger Säure resultirenden Flüssigkeiten (zur Hälfte) eingedampft, dann mit kohlensaurem Blei gesättigt, das Blei mit Schwefelsäure abgeschieden und die filtrirte Lösung mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. In dieser Flüssigkeit sind pentathionsaurer Baryt und dessen oben genannte Zersetzungsproducte enthalten, was die Verff. aus dem Verhalten dieser Flüssigkeit beim Fällen mit Weingeist und ihren Reactionen, und namentlich aus dem Verhalten des für sich gelösten pentathionsauren Baryts schliessen. Man erhält den pentathionsauren Baryt rein, wenn man die ursprüngliche Flüssigkeit, wenn sie mit kohlensaurem Blei gesättigt ist, erst mit einer gewissen Menge Weingeist versetzt, wodurch sich noch etwas Chlorblei abscheidet und erst dann mit kohlensaurem Baryt sättigt. Hierauf fällt man den pentathionsauren Baryt mit Weingeist, löst ihn von Neuem im Wasser und fällt nochmals mit Weingeist, indem man möglichst rasch arbeitet.

Der so erhaltene p e n t a t h i o n s a u r e B a r y t absorbirt nach Fordos und Gélis nicht das Iod. Während er durch Chlor und unterchlorigsaure Salze leicht oxydirt wird, entfärbt er das übermangansaure Kali nur dann, wenn eine grosse Menge freier Säure zugegen ist. Trocken erhitzt hinterlässt es schwefelsauren Baryt, während schweflige Säure entweicht. Das wasserhaltige Salz entwickelt auch Schwefelwasserstoff. Seine Lösung in Wasser fängt sehr bald an trübe zu werden, es scheidet sich Schwefel ab, der nach und nach an den Gefässwänden krystallisirt. Oft ist dieser Schwefel mit schwefelsaurem Baryt untermengt, und in diesem Falle bemerkt man

zugleich auch schweflige Säure durch den Geruch. Die Bildung dieser beiden letzten Producte ist indessen nicht constant und ihre Menge variirt je nach der Temperatur; bei Siedehitze erhält man viel, bei gewöhnlicher Temperatur wenig davon. Während sich diese Niederschläge bilden, beobachtet man eine tiefer eingreifende Zersetzung, wenn man von Zeit zu Zeit Theile der Lösung mit Weingeist fällt. So wie die Zersetzung nämlich weiter und weiter fortgeht, fällt man aus der Flüssigkeit mittels Alkohol Salze, die zu ihrer Umwandlung in schwefelsauren Baryt, wenn man sie mit Chlor behandelt, immer weniger Chlor erfordern. Das zuerst gefällte Salz absorbirt 8—9 (der reine pentathionsaure Baryt $BaO\,S_5\,O_5$ würde 10 Aeq. erfordern) Aeq. Chlor. Später erhält man aus der Lösung ein Salz, das fast genau 7 Aeq. Chlor absorbirt und fast reiner tetrathionsaurer Baryt ist. Nach dieser Zeit giebt die Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul nicht mehr einen gelben, sondern einen mehr und mehr schwarzen Niederschlag, bis sie endlich nur noch trithionsauren Baryt enthält, der bei seiner Oxydation durch Chlor 4 Aeq. Chlor absorbirt. Was endlich das Auftreten der schwefligen Säure und der Schwefelsäure anbetrifft, so rühren sie von einer äussersten Zersetzung dieser Salze selbst her, denn alle jene Säuren, die auf 5 Aeq. Sauerstoff 2, 3, 4, 5 Aeq. Schwefel enthalten (*Acides thioniques*), liefern als endliche Zersetzungsproducte nur Körper aus folgender Reihe: Schwefelsäure, schweflige Säure, Schwefel.

Ganz ähnlich verhielt sich die barythaltige Flüssigkeit, die man aus der ursprünglichen, durch die Reaction von schwefliger Säure auf die beiden Chlorschwefel entstandenen, zuletzt nach der Behandlung mit kohlensaurem Baryt erhält, woraus die Verff. jenes Resultat, dass sich anfänglich nur pentathionsaarre Baryt gebildet habe, ziehen. Die Producte, die Plessy untersuchte, halten sie für Gemenge, und den grössten Theil dessen, was Plessy (s. Centralblatt 1846. S. 25) über die Existenz einer Säure von der Formel $S_5\,O_{10}$ so wie über die Säuren $S_5\,O_6$ und $S_5\,O$ (s. Centralbl. 1847. S. 548) und die hypothetisch daraus abgeleiteten Säuren sagt, für einen Irrthum, zu dem Plessy wahrscheinlich dadurch verleitet wurde, dass er zu viel auf das Gewicht des Rückstandes gab, was seine Salze nach dem Glühen zeigten. Bei der Leichtigkeit, mit welcher sich die zu untersuchenden Körper verändern, die ohnehin noch, wenn man sie mit Weingeist gefällt hat, leicht etwas Weingeist aufnehmen, den man an dem lauchartigen Geruche erkennt, welchen sie beim Erhitzen ausstossen, bietet dieser Weg keine Sicherheit. (*Ann. de Phys. et de Chim.* 3. *Sér. T. XXII.* p. 60—66.)

Ueber eine im Jahre 1845 in Algerien gezogene Cochenille, von Chevreul.

Der Verf. hat eine Cochenille, die im Jahre 1845 in der Centralanpflanzung von Algerien gezogen wurde, in Hinsicht ihrer Nutz-

barkeit mit der mexikanischen, unter dem Namen Zaccatilla im Handel vorkommenden, verglichen. Die letztere besteht in weiblichen Thierchen, die, nachdem sie Eier gelegt haben, eines natürlichen Todes gestorben sind.

Die neue Cochenille von Algerien verliert bei 100° weniger Wasser als die Zaccatilla, erstere verliert nämlich ungefähr 9/100, letztere 1/10 ihres Gewichtes Wasser. Um die färbende Kraft beider zu bestimmen, wurde von jeder ein Quantum, das einem Grm. trockner gleichkam, mit etwas weniger als 1 Litre heissen Wassers behandelt, dann zu beiden Flüssigkeiten so viel Wasser hinzugefügt, dass das Litre voll wurde. Die neue Cochenille von Algerien ertheilte nun dem Wasser einen mehr orangenfarbenen und weniger intensiven Ton als die Zaccatilla.

Zu solchen Bestimmungen bedient man sich mit Vortheil einer von Houtou-Labillardière angegebenen Vorrichtung, die aus zwei graduirten Glasröhren von gleichen Durchmessern besteht, welche in eine Büchse, deren Wände innen geschwärzt sind, eingeschlossen werden. In den Wänden dieser Büchse befinden sich einander gegenüber zwei Oeffnungen für jedes Rohr, durch welche man das Licht einfallen und zum Auge des Beobachters gelangen lässt. Die Graduirung dient dazu, sogleich die Menge Flüssigkeit anzugeben, die erforderlich ist, um von zwei gefärbten Flüssigkeiten eine stärker gefärbte auf den Ton der weniger gefärbten zu bringen und die färbende Kraft gleicher Quantitäten von verschiedenen Sorten Farbstoffen derselben Art darnach zu bestimmen. Diese Methode kann aber nur dann genaue Resultate geben, wenn die Farben sich nur in Hinsicht ihrer Itensität, nicht aber ihrer Nüancen unterscheiden. Man darf auf diese Weise z. B. nicht ein Grünlich-Blau mit einem Violett-Blau vergleichen. In dem vorliegenden Falle musste man daher die Lösung des Farbstoffs aus der Cochenille von Algerien erst durch Zusatz von Alkali auf dieselbe Nüance bringen, die der Zaccatilla eigen ist. Auf solchem Wege fand sich, in Uebereinstimmung mit einer zweiten Prüfung auf dem gewöhnlichen Wege des Entfärbens mittels Chlorkalklösung und Bestimmung der verbrauchten Quantitäten der letzteren, dass das Färbevermögen der Zaccatilla zur Cochenille von Algerien sich verhielt wie 5 : 4.

In einer anderen Versuchsreihe färbte man mit beiden Sorten vergleichungsweise gleiche Quantitäten Wolle scharlachroth und carminroth. Das Scharlach mit 1250 Grm. Wasser, 2 Grm. Weinstein, 2 Grm. Zinncomposition, 1 Grm. Cochenille. Das Carmoisin mit 1250 Grm. Wasser, 0,75 Grm. Weinstein, 1,50 Grm. Alaun, 1 Grm. Cochenille. Aus diesen letzten Proben ergab sich, dass die Cochenille von Algerien weniger färbende Kraft hat als die Zaccatilla, doch fällt dieser Unterschied beim Scharlachfärben geringer aus als beim Carmoisin. Beim Carmoisin waren mit 4 Theilen Zaccatilla gefärbte Proben den mit 5 Theilen Cochenille von Algerien gefärbten völlig gleich. Der relative Werth dieser beiden Sorten (der Preis der Zaccatilla ist 19 Frc. 50 Cent.) verhält sich da-

her wie 5 : 4. Beim Scharlachfärben waren dagegen von beiden Sorten fast dieselben Mengen erforderlich.

Was eine Veredelung der Cochenille in Algerien anbetrifft, so ist Chevreul der Meinung, dass sie durch bessere Pflege der Thiere und Cultur des *Cactus coccinellifer*, und somit auch eine neue Bezugsquelle dieses werthvollen Farbematerials sehr wohl in Aussicht stehe. Den Farbstoff nehmen die Thiere, nach der Meinung Einiger, unmittelbar aus der Pflanze. Der rothe Farbstoff zeigt sich in den Blüthen des *Cactus coccinellifer*. Dieser Ansicht stellten Andere mit Grund entgegen, dass auch auf dem gelbblüthigen *Cactus Opuntia* die Cochenille ihren rothen Farbstoff gewinnt. Chevreul macht darauf aufmerksam, dass es viel natürlicher erscheint, anzunehmen, dass die Thiere nicht unmittelbar den fertig gebildeten Farbstoff, den man ohnehin nicht in den Blättern findet, sondern einen Stoff daraus aufnehmen, der sich durch eine leichte Modification in den rothen Farbstoff verwandelt, sobald er in den Organismus des Thiers getreten ist. Unter dieser Voraussetzung wäre es dann allerdings möglich, dass man durch die Cultur des *Cactus coccinellifer* auch bessere Sorten von Cochenille erzielen könnte. Die Zaccatilla, die auf einem rothblühenden Cactus lebt, findet in den Blättern vielleicht fast nur den Stoff, der in ihrem Organismus in den rothen Farbstoff übergeht, der *Cactus Opuntia*, der roth blüht und ein rothes Fruchtmark hat, liefert dem Thiere dagegen vielleicht das in gelben Farbstoff übergehende Princip reichlicher. Eine solche Analogie zwischen verschiedener Nahrung und den Stoffen, die Thiere enthalten, scheint wenigstens insofern zu existiren, als sonst, wenn eine solche Abhängigkeit der Stoffe der Thiere von der Nahrung nicht da wäre, ein und dieselbe Species eines kräuterfressenden Insectes auch noch auf anderen Pflanzen, die einander nicht so nahe stehen als diese beiden Cactusarten, fortkommen müsste. (*Compt. rend. T. XXVI. p.* 375—379.)

Ueber Selbstentzündung mit fetten Oelen ausgekochter Kräuter, von Eug. Marchand.

Der Verf., Pharmaceut zu Fécamp, hat einige Versuche über die Erscheinung der Selbstentzündung bei Kräutern, die bei der Bereitung des *Baume tranquille* mit Oel gekocht wurden, angestellt. Boissenot lenkte kürzlich (s. d. Jahrg. S. 31) die Aufmerksamkeit auf diese schon oft beobachtete Erscheinung und sprach die Ansicht aus, dass ein Rückhalt von Feuchtigkeit in den Kräutern die Ursache der Entzündung sei, die bei Zutritt der Luft auf das erhitzte Oel einwirke. Ménière hat seitdem angegeben, dass diese Entzündung nicht bei reinem Olivenöle, sondern nur bei solchem eintrete, was mit Stearin verfälscht ist, sie hänge daher nur von der letzten Substanz ab.

Der Verf. kochte eine Quantität Kräuter mit ganz reinem Olivenöl bis man keine Wasserdämpfe mehr aufsteigen sah. Das Thermometer war bis zu diesem Zeitpuncte auf 114° gestiegen. Man hatte die Temperatur sehr langsam bis zu diesem Grade gesteigert. Die Hälfte der Masse wurde nun auf ein Tuch von Leinen gebracht, um das Oel abtropfen zu lassen. Nach kurzer Zeit erhoben sich weisse, durchdringend riechende Nebel, und die Kräuterrückstände entzündeten sich, wenn auch nicht sehr lebhaft, doch so, dass sie ganz und gar verkohlten. Die andere Hälfte liess man ruhig erkalten, wobei die Kräuter vom Oele überdeckt blieben. Als man sie darauf ebenfalls zum Abtropfen auf Zeug brachte, trat keine Entzündung mehr ein und diese erfolgte nun auch selbst dann nicht mehr, wenn man den Kräuterrückstand im Oelbade am freien Luftzutritte wieder auf 120° erhitzte.

Der Verf. glaubt nicht, dass ein Rückhalt von Feuchtigkeit die Ursache dieser Entzündung sei. Die ausgekochten Kräuter stellen zu der Zeit, wo die Wasserdämpfe sich beim Auskochen mit Oel daraus zu entwickeln aufhören, eine äusserst poröse Masse von grosser Ausdehnung dar, in deren Poren das Oel noch nicht überall eingedrungen ist. Bringt man solche Kräuterrückstände zu dieser Zeit mit der Luft in Berührung, so wird der Sauerstoff derselben in derselben Weise, wie es bei porösen Substanzen überhaupt der Fall ist, eingesogen und verdichtet, wobei die freiwerdende Wärme leicht hinreichen kann, die noch heissen Kräuterrückstände zu entzünden. Man muss die Masse, bevor man sie zum Abtropfen auf Zeug bringt, erst einmal ganz erkalten lassen, wodurch das Oel in die Poren dringt und diese verstopft. Nachher kann man sie von Neuem erhitzen, und die Kräuter können nachher der Luft beliebig ausgesetzt bleiben, sie entzünden sich dann nicht mehr. (*Journ. de Pharm. et de Chim.* 3. *Sér. T. XIII. p.* 172.)

Ueber die Verbreitung des Silbers, von Malaguti und Durocher.

Nach Versuchen von Malaguti u. Durocher ist das Silber viel mehr verbreitet, als man es bisher gewusst hat. Es findet sich namentlich in allen Erzen, die in der Nähe von silberhaltigen Gängen vorkommen. Es ist von den Verff. in Metallen, Metalloxyden, in Arsen- und Schwefelmetallen nachgewiesen worden, in welchen es nach ihrer Ansicht als Schwefelmetall enthalten ist. Die Schwefel- und Arsenmetalle verhalten sich gegen Chlor- und Bromsilber sehr merkwürdig. Die ersteren haben nämlich das Vermögen, die letzteren Chlor- oder Bromverbindungen zu zerlegen, was schon bei der blossen Berührung unter Wasser, aber leichter geschieht, wenn das Chlor- oder Bromsilber aufgelöst wurde. Diese Wirkung auf das Chlor- und Bromsilber haben die verschiedenen Schwefelmetalle nicht in gleich hohem Grade. 100 Theile von den geprüften Schwefel-

oder Arsenmetallen zerlegten sehr verschiedene Mengen Chlorsilber, nämlich:

100	Th. Schwefelzink	zerlegten	3 Th. Chlorsilber,
100	„ Schwefelcadmium	„	14 „
100	„ Schwefelwismuth	„	2 „
100	„ Schwefelblei	„	5 „
100	„ Einf.-Schwefelzinn	„	1/2 „
100	„ Zwi-Schwefelzinn	„	30 „
100	„ Schwefelkupfer	„	360 „
100	„ Arsenantimon	„	120 „
100	„ Arsenkobalt	„	166 „

Nach den Verf. sind alle reinen Schwefelmetalle und viele Arsenmetalle geeignet, eine gewisse Menge von Chlorsilber und auch andere unlösliche Chlorverbindungen zu zerlegen. Doch erleidet dieses Zerlegungsvermögen in besonderen Fällen durch den Aggregatzustand der Schwefelmetalle Abänderungen. Die Zerlegung des Chlorsilbers durch Schwefelmetalle erfolgt bald durch Reduction, bald durch Wechselzersetzung, namentlich besitzen die natürlichen Schwefelmetalle ein auffallend starkes Zersetzungsvermögen. Die Zersetzung des Chlorsilbers erfolgt auch dann noch, wenn es nicht gelöst ist, nur ist dann längere Zeit dazu erforderlich. Was endlich das Brom- und Iodsilber anbetrifft, so wird ersteres durch Schwefelmetalle ebenso zerlegt, wie das Chlorsilber; das Iodsilber erfordert in dieser Beziehung erst noch ein genaueres Studium. (*Arch. d. Pharm.* 2. R. *Bd. LIII. S.* 312.)

Ueber die Wirkung des Kupfers auf den Organismus der Kupferarbeiter, von Andouard.

Nach dem Verf. hat die Erfahrung gelehrt, dass die Kupferarbeiter zu Durfort, im Departement du Tarn, hinsichtlich ihres Gesundheitszustandes nicht so sehr leiden, wie man es im Allgemeinen glaubt, wenn schon die Knochen und der Harn kupferhaltig werden. Auffallend ist es, dass diejenigen Arbeiter, die das Kupfer heiss bearbeiten, weit seltener von der Kupferkolik befallen werden, als die eigentlichen Kupferschmiede, welche es kalt behandeln. Beim Hämmern des Kupfers, z. B. zu Kesseln, löst sich ein zarter Kupferstaub ab, der ihnen in Mund und Nase eindringt und sich so anhäuft, dass sie denselben ausspeien müssen.

Nach der Behauptung der Aerzte sind die Kupferkoliken nicht so gefährlich als die Bleikoliken. Die Kupferarbeiter werden oft 80 Jahre alt. Ihre Knochen enthalten oft so viel Kupfer, dass sie da durch grünlich oder bläulich erscheinen.

Bei den Skeletten bemerkt man, dass die Knochen des Brustbeins merklich stärker gefärbt sind als die übrigen, was daher kommen mag, dass die Arbeiter mit entblösster Brust zu arbeiten pflegen. Demnach mag diesen Knochen durch die Haut mehr von dem

Kupfer zugeführt sein als den übrigen Knochen durch die Verdauungs- und Athmungswerkzeuge.

Die Kupferschmiede haben ihr ganzes Leben hindurch grünlich gefärbtes Haar. Das Kupfer, was sie täglich in den Organismus aufnehmen, findet sich im Harne wieder, auf welchem Wege es daher vorzugsweise wieder fortgeht.

Die Mengen des Kupfers, die in den Organismus treten, werden unstreitig grösstentheils zuerst von den Säuren des Magens gelöst. Es muss demnach das Kupfer mit allen seinen giftigen Eigenschaften zur Wirkung kommen, und es beweisen daher die angeführten Thatsachen, dass es in geringeren Mengen nicht so giftig ist, als man glaubt. Auch kommen die Kupferkoliken nicht häufig vor und sind leicht. Der Verf. bemerkt, dass man bei gerichtlich chemischen Untersuchungen auf Kupfer erst fragen müsse, ob der Vergiftete ein Kupferschmied war, der das Kupfer bei Lebzeiten kalt bearbeitete. (*Arch. d. Pharm.* 2. *R. Bd. LIII. S.* 330–331.)

Kleinere Mittheilungen.

Ueber eine merkwürdige Eigenschaft einer indischen Pflanze (*Gymnema sylvestre*), von Dr. Falconer. Dr. Falconer theilte der Linnaean Society zu London eine ihm von Capt. Edgeworth gegebene Nachricht, über eine merkwürdige Eigenschaft des im nördlichen Indien wachsenden *Gymnema sylvestre* mit. Capit. Edgeworth ist selbst ein eifriger Botaniker und hörte während seines Aufenthaltes im nördlichen Indien von den Eingebornen, dass daselbst eine Pflanze wachse, die, wenn man sie kaut, das Vermögen der Zunge, den Geschmack des Zuckers zu empfinden, aufhebe. Diese Pflanze ist *Gymnema sylvestre*, eine Asclepiadee, sie ist im nördlichen Indien einheimisch, hat eine grünliche Blume und dicke fleischige Blätter. Sie enthält, wie viele Pflanzen dieser Ordnung, einen Milchsaft. Beim Kauen dieser Blätter bemerkte Capit. Edgeworth nicht den scharfen Geschmack, den die Pflanzen dieser Ordnung sonst haben. Zwei Stunden nachher konnte er beim Theetrinken, während er den Geschmack und das Gewürz des Thees vollkommen unterscheiden konnte, den des Zuckers nicht erkennen. Als er hierauf einige andere eingemachte und zuckerhaltige Substanzen auf die Zunge brachte, fehlte stets der Geschmack des Zuckers, während übrigens nichts vom eigenthümlichen Geschmack der geprüften Substanzen verloren gegangen war. Endlich probirte er Zuckerpulver; es machte auf die Zunge denselben Eindruck, als ob man Sand darauf gebracht hätte. Dieser Verlust der Fähigkeit, den Geschmack des Zuckers zu empfinden, dauerte 24 Stunden lang. Capit. Edgeworth hat das Experiment wiederholt und stets denselben Erfolg beobachtet. (*Pharm. Journ. and transact. Vol. VII. p.* 551–552.)

Analyse von einem ächt chinesischen Agalmatolith, von Schneider. Man bezeichnet mit dem Namen Agalmatolith mehrere Minerale, aus welchen die Chinesen kleine Bildwerke schnitzen. Sie sind theils Thonerde-, theils Kalksilicate, die ersteren oft kalkhaltig. Ein von Lychnell untersuchtes Mineral der Art bestand aus $Al_2O_3\,SiO_3$, ein von Wackenroder untersuchtes aus $5\,(MgO\,SiO_3) + MgO\,HO$. Der von Schneider analysirte Agalmatolith ist ein ächter hellgrüner chinesischer, der

in seiner Zusammensetzung mit dem letzteren bis auf den Wassergehalt übereinstimmt. Die unten angeführte Analyse führt zu der Formel 6 MgO 5 Si O_3, wonach das Mineral ein Speckstein ist, der sich von dem von f. Kobell untersuchten, 6 MgO 5 Si O_3 + 4 HO, nur durch den Mangel des Wassers unterscheidet. Marchand macht darauf aufmerksam, dass es zweckmässig sei, mit dem Namen Agalmatolith blos das Thonerdesilicat zu bezeichnen. Die von Schneider angestellte Analyse ist:

				Sauerstoffgehalt.
Kieselsäure	0,6430	63,287		33,500
Eisenoxydul	0,0230	2,267	0,502	13,274
Thonerde	0,0054	0,531		
Manganoxydul	0,0023	0,230	0,050	
Talkerde	0,3243	31,919	12,722	
Wasser	0,0079	0,783		
	1,0059	99,017.		

(*Journ. f. pract. Chem. Bd.* 43. *S.* 316.)

Bericht über den Upasbaum, von Capit. Belcher. Unter den Curiositäten seiner Reise nach den Eastern Islands beschreibt Capit. Belcher einen einzelnen, an der Krümmung eines Flusses stehenden Upasbaum (*Antiaris toxicaria*). Derselbe ist fast 40 Fuss hoch, sein Stamm fast gerade und von einer glatten Rinde bekleidet, die eine röthlich-braune Farbe hat. Die Krone des Baumes besteht aus einer dichten Masse dunkelgrüner glänzender Blätter. An der Basis des Stammes findet man zahlreiche Einschnitte, welche die Eingebornen gemacht haben, um das Upasgift für ihre Pfeile daraus zu gewinnen.

Die Burmesen haben diesen von dem Giftbaume beschatteten Ort zu Grabstätten benutzt, man findet den Baum von vielen Gräbern umgeben, die von einer üppigen Flora überdeckt sind. Capit. Belcher bemerkte bei der Annäherung zu dem Stamme nichts von einer solchen Ausdünstung, wie sie Leschenault beschrieben hat, die Uebelkeit, Schwindel und Erbrechen hervorbringen soll. Der Malaye indessen, der den Reisenden begleitete, sah den Baum mit entschiedener Furcht an. Mit dem Safte stellte der Reisende einen Versuch an einer Katze an, die mit einem in den Saft getauchten Pfeile verwundet wurde. Eine rasche Vergiftung, wie man sie vermuthet hatte, trat nicht ein. Erst einige Zeit, nachdem sie die Wunde bekommen hatte, trat Schaum vor den Mund, worauf krampfhafte Zuckungen folgten. Das Thier kam bei dem Versuche durch einen Zufall um, so dass die Zeit, wenn der Tod erfolgte, nicht beobachtet werden konnte. So viel geht indessen daraus hervor, dass der Upassaft nicht so giftig ist wie der der *Hippomane mancinella* von Westindien.

Dieser Baum ist nicht mit dem eigentlichen Upas oder Antiaris zu verwechseln, der der Gattung Strychnos angehört. (*Pharmac. Journ. and transact. Vol. VII. p.* 485.)

Ueber die Löslichkeit einiger arsenigsaurer Salze in conc. Salmiaklösung, v. Caventou. Auf Veranlassung von Caventou hat Personne Versuche über die Löslichkeit des arsenigs. Kalks, der arsenigs. Talkerde und des arsenigs. Eisenoxyds in concentrirter Salmiaklösung angestellt. Caventou ist nämlich der Meinung, dass man danach die Fähigkeit der genannten Basen als Gegengifte zu dienen, beurtheilen könne, insofern das weniger lösliche Salz für weniger giftig zu halten sei. Aus diesen Versuchen ergab sich, dass das Eisen den Vorzug verdiene, denn die relativen Mengen, welche Kalk, Talkerde, Eisenoxyd von einer Salmiak-

lösung zu ihrer Lösung erforderten, verhielten sich wie 113 : 330 : 600. (*Revue scientif. No. 93. p. 470.*)

Zur Kenntniss des Aluminiums, von Riess u. Poggendorff. Im Verlaufe einiger Mittheilungen über Aluminium bemerken Riess u. Poggendorff, dass das Aluminium magnetisch, ferner, dass es positiver als Platin, Silber, Kupfer, Wismuth, Antimon, Nickel, und negativer als Blei, Zinn, Eisen, Kadmium und Zink sei. Die Versuche wurden mit einem von Wöhler dargestellten und in Form einer 5½ par. Lin. langen, 1½ Lin. breiten Platte gebrachten Aluminium angestellt. (*Poggend. Ann. Bd. LXXIII. S. 619.*)

Einfaches Verfahren zur Entfuselung des Branntweins, nach W. Peters. Man nimmt ein aufrecht stehendes Oxhoftfass und legt innen 3 Zoll vom Boden einen Siebboden hinein, unter dem man einen Abzapfhahn anbringt. Oben erhält das Fass eine Oeffnung zum Einfüllen. Das Fass wird hierauf mit gut ausgeglühten Kohlen zur Hälfte angefüllt, über die man noch 5 Pfund gepulverten Braunstein und 10 Pfund Knochenkohle streut, worauf man noch so viel Holzkohle dazu bringt, als das Gefäss fasst. Hierauf füllt man das Fass mit Branntwein, den man drei Tage lang darin lässt, worauf er, wenn er klar ist, ohne weiteres einen reinen Weingeist darstellt. Läuft er trübe ab, so muss er rectificirt werden. Man kann mit einem solchen Fasse 12—15 Monate lang arbeiten. (*Arch. d. Pharm. 2. R. Bd. LIII. S.* 335.)

Merkwürdige Pfropfung. Im *Jardin des Plantes* zu Paris sah man ein merkwürdiges Beispiel einer heterogenen Pfropfung. Man hat zwei Zweige von einer Stechpalme mit Büschelblättern auf einen Pfirsichbaum gepflanzt, wodurch die Blätter des Pfirsichbaums stachlich und die Blüthen der Stechpalme rosenroth geworden sind. (*Arch. d. Pharm. 2. R. Bd. LIII. S.* 328.)

Berichtigung. Seite 352 Z. 3 v. u. lies — 7° statt — 2°.

ANZEIGER.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central-Blatt.

31. Mai 1848. №. 24.

Redaction: Dr. W. Knop.

Inhalt. Ueber die Zersetzungsproducte des Cyanäthyls durch Kalium, von E. Frankland und H. Kolbe. — Ein Mittel zur Entsäuerung abgelagerter Rheinweine, von Liebig. — Eine Vergiftung durch Camphor. — Umwandlung des Fibrins und Caseins in Fette, nach Blondeau. — Literarische Nachweisungen. Bücher. Zeitschriften.

Kl. Mitth. Mittel gegen die Wasserscheu, von Dr. Rittmeister. — Petroleum in Derbyshire, nach Andr. Ure. — Ueber das Hesperidin, von C. Ohme.

Ueber die Zersetzungsproducte des Cyanäthyls durch Kalium, von E. Frankland u. H. Kolbe.

Frankland u. Kolbe haben gefunden, dass Kalium aus dem Cyanäthyl ein Gas entwickelt, das die Zusammensetzung des bisher nur hypothetisch angenommenen Methyls C_2H_3 hat. Dieses Methylgas verbindet sich mit Chlor unter Ausscheidung von Salzsäure zu einem dem Chloräthyl C_4H_5Cl isomeren gasförmigen Körper.

Nach der Einwirkung des Kaliums auf Cyanäthyl findet man, wenn das Kalium verschwunden ist, eine zähe gelbe Masse. Zieht man von der Zusammensetzung des Cyanäthyls die des Methyls ab, so hat man $C_4H_5Cy - C_2H_3 = C_2H_2Cy$. Ein Körper von dieser Zusammensetzung konnte in dem gelben Rückstande bis jetzt nicht gefunden werden, dagegen wurde ein krystallinischer basischer Körper daraus gewonnen, der mit dem Cyanäthyl isomer und von den Entdeckern Kyanäthin benannt ist.

Darstellung, spec. Gewicht und Zusammensetzung des Methyls. Man liess, mittels eines zu diesem Zwecke eingerichteten Apparates, das Cyanäthyl tropfenweise auf Kalium fallen, das in einer Glasflasche eingeschlossen war. Es entstand sogleich eine lebhafte Reaction, die zuweilen von Feuererscheinung begleitet war. Die Luft wurde daher sehr rasch ausgetrieben, worauf man das entwickelte Gas (Methyl) aufsammelte. Gegen Ende der Operation erwärmte man die Flüssigkeit, die sich über dem Kalium nach und nach sammelte, meistens bis alles Kalium verschwunden war,

wobei sich die Flüssigkeit in eine zähe gelbliche Masse verwandelte. Das Gas liess man nun erst längere Zeit mit Wasser in Berührung, damit es von dem mit übergegangenen Cyanäthyl gereinigt würde; das Gas selbst ist in Wasser unlöslich.

Das gewaschene Gas wurde hierauf durch Kalistücke, womit man es in Berührung brachte, getrocknet, und nun sein spec. Gew. bestimmt. Dieses fand sich = 1,075.

Bei einem anderen Versuche leitete man eine unbestimmte Menge Gas zuerst durch Chlorcalciumröhren, um es zu trocknen, und dann durch glühende mit Kupferoxyd gefüllte Röhren. Hierbei fand sich aus den durch die Verbrennung gebildeten Mengen von Wasser und Kohlensäure, dass das Gas auf 0,0795 Gewichtstheile Kohlenstoff, 0,0199 Wasserstoff enthielt, welche Zahlen genau dem Verhältnisse von 2 Kohlenstoff auf 3 Wasserstoff entsprechen.

Diese Zusammensetzung wurde nun noch durch Eudiometerproben controlirt, wobei die folgenden Resultate erhalten wurden:

I.

	beob. Vol.	Temp. C.	Quecksilbersäule über der Wanne.	Barom.	Corr. Vol. b. 0°C. u. 1m Druck.
Vol. d. angewandten Gases (feucht)	117,2	15,7°	456,5mm	743,9mm	30,37
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht)	348,9	15,7	216,3	743,5	169,55
Nach d. Verbrennung (feucht)	224,5	16,1	286,1	743,1	94,00
Nach Absorpt. d. Kohlensäure (trock.)	121,6	16,2	451,5	744,4	33,74
Nach Zulassung von Wasserst. (trock.)	323,3	16,3	241,4	744,0	153,37
Nach d. Verbrennung (trocken)	167,4	16,1	404,0	744,9	53,90

II.

	beob. Vol.	Temp. C.	Quecksilbersäule über der Wanne.	Barom.	Corr. Vol. b. 0°C. u. 1m Druck.
Angewandtes Vol. (feucht)	68,7	15,2	500,7	744,1	15,00
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht)	331,9	15,3	229,1	743,6	157,65
Nach der Verbrennung (feucht)	281,6	15,3	280,9	744,1	120,07
Nach Absorption d. CO_2 (trocken)	231,6	15,3	333,1	747,7	90,92
Nach Zulassung v. H (trocken)	539,0	15,4	21,5	746,8	370,05
Nach der Verbrennung (feucht)	247,2	15,4	316,7	745,5	97,30

Man findet hieraus, dass ein Vol. des Gases fast 3½ Vol. Sauerstoff zur Verbrennung bedarf und 2 Vol. Kohlensäure erzeugt. Man hat aus den Analysen:

	Angewandt. Gasvol.	Verbrauchter Sauerst.	Gebildete Kohlensäure.
I.	30,37	105,60	60.26
=	1 :	3,47 :	1,99
II.	15,00	51,80	29,15
=	1 :	3,45 :	1,94

Alle diese Thatsachen zusammengenommen führen dahin, dass dieses Gas das bisher hypothetische Methyl C_2 H_3 ist. Was die oben angeführte Zahl für das spec. Gewicht anbelangt, so stimmt sie genau genug mit der Rechnung, wenn man in Anschlag bringt, dass das erhaltene Methyl sehr wahrscheinlich noch geringe Mengen von Cyanäthyl enthielt. Während das spec. Gewicht = 1,076 gefunden wurde, giebt die Rechnung:

1	Vol. Kohlenstoffdampf	=	0,82922
3	„ Wasserstoff	=	0,20730
1	„ Methylgas	=	1,03652

Eigenschaften des Methyls. Das Methyl ist ein farbloses, bei — 18° nicht condensirbares, in Wasser unlösliches Gas, von schwachem ätherartigem Geruch. Alkohol löst sein 1,13faches Vol. davon auf. Mit einem gleichen Volum ausgekochten Alkohols vermischt und geschüttelt, verschwand es bis auf eine kleine Blase, die nicht ½ p. c. vom Ganzen betrug. Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf das Methyl nicht ein, auch verbindet es sich nicht mit Iod oder Schwefel, wenn man diese Körper in dem Gase erhitzt.

Verbindung des Methyls mit Chlor. Trocknes Chlor u. trocknes Methyl, die jedes für sich in Glasröhrchen von gleichem Inhalte eingeschlossen waren, verbanden sich im Dunklen nicht mit einander, als man die beiden Röhrchen mit Hülfe eines Kautschuckrohres mit einander in Communication gebracht hatte. Im zerstreuten Lichte verschwand dagegen die Farbe des Chlors. Das Chlor verband sich mit dem Methyl ohne Condensation. Chlormethyl war die Verbindung, die hier entstand, nicht, sondern ein Gemenge von gleichen Volumen Salzsäuregas und einem mit dem Chloräthyl isomeren Gase. Man entfernte zuerst die Salzsäure und nachher die Feuchtigkeit, indem man das Gasgemenge in eine nach Millimetern abgetheilte und calibrirte trockne Glasglocke überfüllte, in der man es zuerst mit einer Kugel von wasserhaltigem phosphors. Natron und dann mit einer Kalikugel in Berührung brachte. Sobald keine Salzsäure mehr absorbirt wurde, brachte man das rückständige Gas in ein Eudiometer, worin es verbrannt wurde.

Analyse der neuen Verbindung des Chlors mit Methyl. Man sieht aus der nachfolgenden Tabelle, welche die auf dem so eben beschriebenen Wege gefundenen analytischen Data enthält, dass bei der Absorption der Salzsäure vom unmittelbaren Pro-

ducte die Hälfte des Volumens verschwand. Bei der Art und Weise, wie man das Chlor und Methylgas zusammenbrachte, und da es nicht möglich war, die Glasröhrchen, in welchen man die Gase ursprünglich eingeschlossen hatte, von genau gleichem Inhalte zu bekommen, ferner geringe Mengen Luft beim Zusammenfügen der beiden Glasröhrchen sich dem Gasgemenge beimengen mussten, können die erhaltenen Resultate nicht genauer stimmen. Man sieht, dass nach der zweiten Verpuffung mit Wasserstoff, nachdem die bei der ersten gebildete Kohlensäure schon absorbirt war, das rückständige Gas noch 2,8 Vol. Stickstoff enthielt. Das verbrannte Gas = 32,55 Vol. enthielt daher 3,5 atmosphärische Luft beigemengt. Hierbei ist von derjenigen Menge Stickstoffs, die sich bei der Verbrennung zu Salpetersäure oxydirt und der Beobachtung entzogen haben muss, abgesehen. Nach Abzug dieser 3,5 Vol. Luft bleiben dann 29,0 Vol. des eigentlich brennbaren Gases, welche der Analyse zufolge 90,4 Sauerstoff consumirt und damit 56,0 Kohlensäure gebildet haben. Die Resultate der Analyse sind:

	beob. Vol.	Temp. C.	Quecksilbersäule über d. Wanne.	Barom.	Corr. Vol. b. 0° C. u. 1m Druck.
Anfängl. Volumen (trocken)	103,6	18,9°	47,2mm	252,5mm	68,35
Nach Absorption d. HCl (trocken)	55,1	18,8	95,0	755,1	34,00
Nach d. Ueberfüllen i. g. Eudiom. (fcht.)	116,1	18,8	439,2	755,0	32,50
Nach Zulassung von O (feucht)	362,5	19,0	186,6	754,8	187,05
Nach der Verbrennung (feucht)	281,5	19,1	269,8	753,7	123,00
Nach Absorption d. CO_2 (trocken)	186,1	19,8	367,3	753,2	66,95
Nach Zulassung von H (trocken)	462,3	20,0	86,5	752,4	286,90
Nach der Verbrennung (feucht)	240,2	20,0	311,6	752,0	94,70

Da sich nun nach dem bisher Mitgetheilten 1 Vol. Methylgas mit 1 Vol. Chlor in 1 Vol. Salzsäuregas (= $^1/_2$ Vol. H + $^1/_2$ Vol. Cl) in 1 Vol. des neuen Gases verwandelt, so muss letzteres aus $^1/_2$ Vol. Chlor und 1 Vol. Methyl — $^1/_2$ Vol. Wasserstoff bestehen und sein spec. Gew. muss 2,226 sein, denn man hat:

1	Vol.	Kohlenstoffdampf	= 0,82922
$2^1/_2$	"	Wasserstoff	= 0,17270
$^1/_2$	"	Chlor	= 1,22445
		Condensirt zu 1 Vol.	= 2,22637.

Dies ist die Condensation des Chloräthyls. Der Rechnung nach

erfordert 1 Vol. desselben 3,25 Sauerstoff zur Verbrennung und erzeugt 2 Vol. Kohlensäure. Die obige Analyse gab 3,12 Vol. Sauerstoff und 1,93 Vol. der bei der Verbrennung gebildeten Kohlensäure auf 1 Vol. des brennbaren Gases.

Dieses Chloräthyl ist aber dem bisher so benannten Körper nicht gleich, es ist demselben isomer. Es bleibt in dem Zustande, in dem es, wie oben angegeben, nachdem es durch eine Kugel von phosphorsaurem Kali von der Salzsäure befreit und durch eine Kalikugel getrocknet war, erhalten wird, auch bei — 18° noch gasförmig, während das eigentliche Chloräthyl schon unter + 12° flüssig und bei — 18° krystallinisch wird. Weniger bestimmt unterscheidet man beide Körper durch ihre Auflöslichkeit in Wasser. Dasselbe nimmt nämlich vom Chloräthyl ein gleiches Vol., von dem neuen Gase aber bei + 9° C. und ⅞ Atmosphäredruck fast sein doppeltes Volum auf.

Diese neue Verbindung von Chlor und Methyl, die atomistisch anders als das Chloräthyl gruppirt sein muss, ist vielleicht eine gepaarte Verbindung des Methyls mit einem anderen Atom Methyl, in dem 1 Aeq. Wasserstoff durch Chlor vertreten ist $= C_2 H_3, C_2 {H_2 \atop Cl}$. Uebrigens hat das neue gasförmige Chloräthyl einen dem flüssigen sehr ähnlichen Geruch, es verbrennt wie letzteres unter Bildung von Salzsäuredämpfen mit smaragdgrüner Flamme, auch wird es mit überschüssigem Chlor behandelt in einen camphorartigen Körper verwandelt, der ohne Zweifel der Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_3$ ist.

Kyanäthin. $C_{18} H_{15} N_3$. Behandelt man den gelben zähen Rückstand, der bei der Behandlung des Cyanäthyls mit Kalium entsteht, mit Wasser, so löst dieses eine Menge Cyankalium auf, es hinterbleibt aber eine in kaltem Wasser unlösliche Substanz, die nach dem Auswaschen in siedendem Wasser gelöst wurde. Beim Erkalten setzen sich daraus kleine perlmutterglänzende Krystalle ab, die, bei 100° getrocknet, folgende Zusammensetzung zeigen:

C	65,6	65,6	6	65,5
H	9,3	9,2	5	9,1
N	25,5	25,5	1	25,4
	100,4	100,3		100,0.

Man erhält nur einige Procente des Gewichtes vom Cyanäthyl an dieser Substanz. Sie erhielt, weil sie dieselbe procentische Zusammensetzung hat, wie das Cyanäthyl, den Namen Kyanäthin. Sie löst sich in allen Säuren leicht auf und bildet damit zum Theil schön krystallisirende Salze, die sich in Wasser und Alkohol lösen. Alkalien und kohlensaure Alkalien schlagen die Base unverändert aus den Lösungen der Salze nieder. Diese neue Base ist im reinen Zustande eine weisse, geruch- und fast ganz geschmacklose flüchtige Substanz, schmilzt bei ungefähr 190°, und fängt nahe bei 280° an zu sieden, wobei sie jedoch eine partielle Zersetzung erleidet. Sie ist in Alkohol in fast allen Verhältnissen löslich, im kalten Wasser sehr

wenig, in kochendem Wasser leichter löslich und scheidet sich aus letzterem, wie erwähnt, beim langsamen Erkalten in kleinen irisirenden Krystallblättchen ab. Die warme wässrige Lösung zeigt eine schwache, aber deutlich alkalische Reaction. Die Basis kann anhaltend mit Kalilauge gekocht werden, ohne die Zersetzung des Cyanäthyls und überhaupt ohne eine Veränderung zu erleiden. Wird sie damit zur Trockne verdampft und im Silbertiegel zum Schmelzen erhitzt, so sublimirt der grösste Theil derselben unverändert ab, ohne dass der Rückstand geschwärzt wird. Die Salze des Kyanäthins haben durchgehends einen bitterlichen herben Geschmack und sind alle in Wasser und Alkohol löslich.

Salpetersaures Kyanäthin, $C_{18} H_{15} N_3 HO + NO_5$, erhält man durch Auflösen der Base in verdünnter Salpetersäure und freiwilliges Verdunsten in grossen farblosen Prismen, die durch Umkrystallisiren vollkommen neutral werden. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

C	47,5	18	47,4
H	7,0	16	7,0
N	24,6	4	24,5
O	20,9	6	21,1
	100,0		100,0.

Das schwefelsaure und salzsaure Kyanäthin sind in Wasser sehr lösliche, nicht krystallisirbare Salze. Das essigsaure Salz verliert beim Abdampfen auch im Vacuum Essigsäure und verwandelt sich in eine unlösliche basische Verbindung. Das oxalsaure Salz, durch Neutralisation der Säure mit einem Ueberschusse der Basis erhalten, giebt beim freiwilligen Verdunsten der filtrirten Lösung grosse, wohlgebildete, prismatische Krystalle. Auch das chlorkohlendithionsaure Salz hat grosse Neigung zu krystallisiren.

Kyanäthinplatinchlorid, $C_{18} H_{15} N_3, ClH + Pt Cl_2$. Das salzsaure Kyanäthin bildet mit Platinchlorid ein Doppelsalz, das sich in Form eines gelblich rothen krystallinischen Niederschlags abscheidet, wenn concentrirte Lösungen beider vermischt werden. Es ist in Alkohol, auch in einer Mischung von Alkohol und Aether ziemlich leicht, in Wasser schwieriger löslich, und krystallisirt daraus beim langsamen Verdunsten in grossen rubinrothen Octaëdern. Die alkoholische Auflösung erleidet beim Kochen eine Zersetzung, in Folge deren sich Chlorplatinammonium bildet. Der obige Niederschlag, mit kaltem Wasser einige Male ausgewaschen, darauf zwischen Filtrirpapier gepresst und bei 100° getrocknet, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

C	29,1	18	29,1
H	4,4	16	4,3
N	—	3	11,4
Cl	—	3	28,7
Pt	26,2	1	26,5
			100,0.

Als man, um die Bedingungen zu ermitteln, welche die Umsetzung des Cyanäthyls in Kyanäthin hervorrufen, umgekehrt wie bei der Darstellung des Methyls verfuhr und das Kalium in Cyanäthyl fallen liess, entwickelte sich zwar Methylgas, aber es bildete sich nur eine Spur von jener Base. Auch erlitt das Cyanäthyl keine Veränderung, als es auf 240° erhitzt wurde, es blieb bei diesem Versuche völlig unverändert.

Man kann das Kyanäthin vielleicht als ein gepaartes Amid betrachten, in dessen Paarling 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Cyan vertreten sind $= C_{14}\frac{H_{8}}{Cy_{2}}, NH_{2}$. (*Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. LXV. S.* 271—288.)

Ein Mittel zur Entsäuerung abgelagerter Rheinweine, von Liebig.

Es giebt nach Liebig ein Mittel, die abgelagerten alten Weine, die oft so viel freie Säure enthalten, dass sie nicht angenehm sind, von ihrer Säure zu befreien, ohne dass der Geschmack des Weines dadurch leidet. Dieses Mittel ist neutral weinsaures Kali. Setzt man zu 100 Theilen einer Flüssigkeit, die 1 Gewichtstheil freier Säure enthält, 1½ Gewichtstheile neutrales weinsaures Kali hinzu, so scheiden sich bei 18—19° zwei Gewichtstheile Weinstein krystallinisch aus, während die Flüssigkeit ½ Gewichtstheil Weinstein auflöst, der nur 0,2 Gewichtstheile der ursprünglichen freien Säure enthält. Es scheiden sich daher in diesem Falle 0,8 der freien Säure aus. Wäre die Flüssigkeit, welche die freie Säure enthielt, mit Weinstein gesättigt gewesen, so würde sich der ganze Ueberschuss der freien Säure mit dem zugesetzten weinsauren Kali vollkommen abgeschieden haben.

Da nun die alten Weine mit Weinstein gesättigt sind, so muss durch einen passenden Zusatz von neutral weinsaurem Kali auch alle freie Säure abgeschieden werden können. Man kann die freie Säure des Weines zwar durch Alkalien und alkalische Erden neutralisiren, allein keines dieser Mittel kommt dem weinsauren Kali gleich. Wendet man, was am Rheine häufig geschieht, eine Auflösung von Potasche an, so wird der Wein an Salzen reicher, die Säure wird zwar neutralisirt, bleibt aber in der Lösung. Stumpft man die Säure mittels Kalk ab, so erhält der Wein einen den Kennern leicht bemerklichen Kalkgeschmack. Durch die Wirkung der Alkalien und des Kalkes zerstört man eine Verbindung, die einen wesentlichen Antheil an dem Geschmacke des Weines hat, während ein neutrales Salz, wie das weinsaure Kali, ohne allen Einfluss auf die im Weine enthaltenen Verbindungen ist. Durch Anwendung des neutral weinsauren Kali's bei einem Weine von 1811 erzielte man eine sehr auffallende Verbesserung dieses Weines. Nach dem Zusatze von 7 Grm. chemisch reinen weinsauren Kali's zu einem hessischen Maass

(2 Litres) schied sich eine Masse von Weinstein ab, und acht Tage später war der Wein an Lieblichkeit und Milde einem südlichen Weine gleich, ohne irgend eine der Tugenden, die den Rheinwein auszeichnen, verloren zu haben.

Der Herbst 1846 hat vielen Weinproducenten Gelegenheit gegeben, sich zu überzeugen, in welch hohem Grade der Wein verbessert wird, wenn man dem Moste vor der Gährung 6—10 p. c. Zucker hinzusetzt. Zusatz von Zucker ist in schlechten Jahrgängen das einzige Mittel, wodurch man aus einem Moste einen trinkbaren Wein bereiten kann. Natürlicherweise kann durch den Zuckerzusatz niemals ein anderer Bestandtheil als der Weingeist im Weine vermehrt und somit nicht durch Zucker der Unterschied aufgehoben werden, der zwischen Weinen existirt, die auf Weinbergen von guter und von schlechterer Lage gebaut wurden. Man sieht aus der folgenden von Geiger gegebenen Tabelle ein, dass der Weingeistgehalt bei weitem nicht allein den Werth des Weins bestimmt. In 100 Theilen Wein vom Jahre 1822 fand Geiger an absolutem Weingeist und trocknem Rückstande:

		Spec. Gewicht.	Absol. Weingeist.		Trockner Rückstand.
Steinberg	Riesling	1,0025	10,87		9,94
Rüdesheim	Riesling, Orleans	1,0025	12,65		5,39
Markobrunn	Riesling	0,9985	11,60		5,10
Geisenheim	"	0,9935	12,60		3,05
Dienheim	"	0,9925	9,84		2,18
Weinheim, Hubberg,	Riesl.	0,9925	11,70		2,18
Worms, Liebfrauenmilch,	"	0,9930	10,62		2,27
Bingen Scharlachberg	Riesl.	nicht best.	12,10	nach Geremont.	n. best.
Eisler, Kleiberger u. Riesl.		—	11,90	nach Geremont.	—
Wiesbaden Neroberg	Riesl.	0,9950	10,83		2,78
Wiesloch	Riesling	0,9945	9,83		2,18

In der vorhergehenden Tabelle sind die Weine nach ihrem Werthe geordnet. Man erkennt aus derselben, dass die edelsten Weine eine weit grössere Menge von festen Substanzen gelöst enthalten als die geringeren Weine. Das Gewicht des Rückstandes beim Abdampfen giebt einen weit sichreren Anhaltepunct zur Beurtheilung ihres Handelswerthes als die Mengen von Alkohol, die darin enthalten sind. Diese Substanzen sind es, welche die Säure im Weine verhüllen und ihre Schärfe im Geschmack verdecken; sie geben dem Weine die dickliche, markige, ölige Beschaffenheit.

Unter den extractartigen Materien findet man bei jungen Weinen auch noch Zucker, der bei alten Weinen fehlt, und ausserdem noch einige gummiartige Stoffe, die man bis jetzt wenig kennt; sie werden beim Abdampfen des Weines leicht braun. Es scheint, dass das Vorhandensein dieser Stoffe besonders vom Boden abhängig ist,

und eben die durch dergleichen Substanzen bedingten Verschiedenheiten können auch nicht durch Zucker aufgehoben werden.

Man wird z. B. aus einem Dürkheimer bei schlechteren Jahrgängen durch Zuckerzusatz einen besseren Dürkheimer, zu Worms einen besseren Liebfrauenmilch, aber niemals einen Wein erzielen, den die Eigenthümlichkeiten eines Weines von einem ganz anderen Boden hätte. Die Anwendung des Zuckers kann keinen mercantilischen Nachtheil mit sich bringen, und wenn in dieser Beziehung ein Vorurtheil herrscht, dass dadurch etwa der Werth des Weines, insofern er durch die bessere oder schlechtere Weinbergslage bedingt ist, ausgeglichen werde, so ist dieses Vorurtheil aus den so eben angeführten Gründen irrig.

Wenn man das neutral weinsaure Kali zur Entsäuerung des Weines anwendet, so ist es durchaus nöthig, dass die dazu erforderliche Menge dieses Salzes zuerst durch im Kleinen angestellte Versuche genau ermittelt wird. Würde man einen merklichen Ueberschuss des Salzes in den Wein bringen, so könnte der Geschmack des Weines leiden. Die freie Säure des Weines darf man nicht vor der Gährung hinwegnehmen, weil sie gerade auf die Gährung einen besonderen Einfluss hat, der auch den eigenthümlichen Geschmack des Weines bedingt. Nimmt man die Säure vor der Gährung hinweg, so wird diese dadurch zwar nicht aufgehoben, man erhält aber ein Product, das keine Aehnlichkeit mehr mit Wein hat.

In Frankreich befolgt man namentlich bei einigen Bordeauxweinen ein eigenthümliches Gährungsverfahren, indem man die Gährung in den ungekelterten Trauben bei ziemlich hoher Temperatur und sehr wenig beschränktem Luftzutritte vor sich gehen lässt. Man erzeugt dadurch ein flüchtiges Bouquet, das in den meisten Bordeauxweinen Essigsäureäther, wahrscheinlich aber auch Buttersäure- und Baldriansäureäther enthält. Den Mangel an freier Säure ersetzen hier solche Bedingungen, die die Säurebildung befördern. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLV. S.* 352—359.)

Eine Vergiftung durch Camphor.

Das *Journ. de Chim. méd.* enthält an dem unten citirten Orte einen Bericht über einen sonderbaren Fall, der unsere Kenntnisse über die Wirkung des Camphors auf eine unerwartete Weise erweitert. Ein kräftiger junger Mann hatte, während ein Droguist Camphorstücke zerbrach, um sich zu amüsiren (wie das Original sagt), in Verlauf einiger Minuten ungefähr zwei Drachmen Camphorstückchen verschluckt. Er bekam heftiges Kopfweh, ohne an die Ursache davon zu denken, ging aber von dem Droguisten in einem Zustande grosser Aufheiterung, um sich zu einem Freunde zu begeben. Bei letzterem angekommen, nahm man bald seltsame Bewegungen an ihm wahr. Plötzlich sprang er von seinem Sitze auf und ging in die Kammer, trat dann ganz nackt und tanzend wieder heraus und

wollte sich aus dem Fenster stürzen. Ein herbeigerufener Arzt fand ihn dem Wahnsinne nahe, sein Puls war klein zu 180. Die Conjunctiven injicirt, die Pupille wenig erweitert und gegen das Licht fast unempfindlich, die Respiration unterdrückt, zuweilen beschwerlich. Das Gesicht war blass und verstört. Der Athem roch stark nach Camphor. Der Patient musste häufig und meistens unter Schmerzen Harn lassen. Der Harn war klar und roch nach Camphor. Endlich bedeckte ein zäher Schweiss den ganzen Körper. Man gab dem Kranken alle Viertelstunden eine Drachme Opiumwein. Nach der dritten Dosis kam er zum Brechen und entledigte sich dabei einiger Camphorstücke, worauf er schläfrig wurde. Man verhütete den Schlaf, weil der Puls klein und die Respiration noch beengt war. Man behandelte ihn mit den angewandten Mitteln weiter und liess ihn später 3 Stunden lang schlafen. Er wusste, als er erwachte, nicht, was ihn in den Zustand solcher Schwäche, in den er sich versetzt fand, gebracht hatte, war übrigens nach 3 Tagen wieder hergestellt. (Aus einer Mittheilung im *British American Journ. of Med.*)

Es sind über die heftigen Wirkungen des Camphors noch andere Thatsachen bekannt. Ein englischer Arzt, Namens Alexander, hat 1768, um die Wirkung des Camphors genauer kennen zu lernen, etwas mehr als 2 Grm. davon genommen. Zehn Minuten nachher verspürte er keine Wirkung, nur der Puls war von 77 auf 65 heruntergegangen. Bald stellte sich eine allgemeine Erschlaffung ein, die nach und nach immer fühlbarer wurde. Darauf empfand der Arzt Kopfweh und Schwindel und Confusion seiner Ideen. Er erhob sich, konnte aber kaum stehen, er befand sich in einem Zustande von Wahnsinn, die Gegenstände auf der Strasse schienen zu wogen und wie mit einem Nebel bedeckt. Er trank eine Tasse Bouillon und versuchte vergebens zu lesen. Hierauf trat Ohrensausen ein und endlich wurde er bewusstlos. Es traten Convulsionen ein und Schaum vor den Mund, in den Augen las man Verwirrung und Extase. Der Erkrankte wurde durch herbeigerufene Aerzte, die ihm zu Brechen verordneten, gerettet. Einen Fall, wo bei einem Manne, der ein Klystier, das 2 Grm. Camphor enhielt, ähnliche Erscheinungen eingetreten waren, berichtet Edwards. (*Journ. de Chim. méd.* 3. *Sér. T. IV. p.* 85 – 87.)

Umwandlung des Fibrins und Caseins in Fette, nach Blondeau.

Blondeau hat, indem er den Process der Käsebereitung zu Roquefort studirte, gefunden, dass sich Casein, während man es im Keller aufbewahrt, in Fett verwandelt. Das Fett, was hierbei entsteht, hat grosse Aehnlichkeit mit der Butter. Es hat einen sanften angenehmen Geschmack, schmilzt bei 40°, siedet bei 80°, zersetzt sich bei 150° und lässt sich leicht verseifen. Nach dem Verf. gehen die Gährungserscheinungen organischer Substanzen unter dem

Einflusse von Pilzvegetationen vor sich. In diesem Falle, d. h. bei der Fettgährung, erscheint auf der Substanz die *Torvula viridis*. Diese enthält, wie bekanntlich überhaupt Pilze, Stickstoff, der nicht anders als aus dem Käsestoffe, und wahrscheinlich in Form von Ammoniak, hineingetreten sein kann. Zieht man vom Casein die Zusammensetzung des Ammoniak ab, so bleibt ein Rest, der sich der Zusammensetzung der Fette nähert. Auf dieselbe Weise hat der Verf. auch Fibrin in Fett verwandelt, das die grösste Aehnlichkeit mit Schweineschmalz hatte. Auch glaubt derselbe, dass dieses Verhalten die Fettbildung in Cadavern erkläre; die grüne Farbe, welche Leichname bald annehmen, schreibt er den ersten Entwickelungen der *Torvula viridis* zu, die sich in allen organischen Materien finden. (*Journ. de Chim. méd.* 3. *Sér. T. IV. p.* 80.)

Zusatz. Die Abhandlung erlaubt kein Urtheil über die Art, wie man sich überzeugte, ob das butterähnliche Fett aus dem Käsestoffe gebildet war, und ob das Casein ursprünglich von der Butter vollkommen frei dem Versuche unterworfen wurde. Nachgewiesen sind Butter, Margarinsäure, Glycerinoxyd im Limburger Käse, von Iljenko und Laskowsky (Centralbl. 1845. S. 711), sowie in faulendem Käse die fetten Säuren von Iljenko (Centralbl. 1848. S. 3). Auch ist die Vermuthung, dass das Leichenfett durch die Fäulniss thierischer Sustanzen entstehe, schon von Lehmann (s. dessen Taschenbuch der Chemie von 1846. S. 346) ausgesprochen. Auch ist endlich schon von Guckelberger (Centralbl. 1848. S. 57) die Wahrscheinlichkeit, dass die Blutbestandtheile mit Fett gepaarte Verbindungen seien, dargethan. (D. Red.)

Literarische Nachweisungen.

Bücher.

Aguilhon, *Hippol., Etat actuel de la science sur les inhalat. d'éther*, 8. *Riom.*

Arzneitaxe, die Würtlembergische, v. 27. Octbr. 1847, nebst den Taxen der Arbeiten u. der Gefässe. — Handausgabe, zum Nachtragen der in den Jahren 1848 bis 1853 eintret. Preisänderungen eingerichtet. gr. 8. Stuttgart 1847. 1/2 Thlr.

Arzneien-Taxe für die Königl. Sächs. Lande. 4. Aufl. 4. Dresden 1847. 1/2 Thlr.

Babo, Lamb., über die Spannkraft des Wasserdampfs in Salzlösungen. gr. 8. Freiburg. 15 Ngr.

Baumhauer, *Dr. A. J. G. v., Specimen toxicologico-medicum de venenis irritantibus anorganicis. gr. 8. Amsterdam. 1 3/4 Thlr.*

Berthier, *P., Traité des essais par la voie sèche.* 8. *Paris.* 30 *Frc.*

Berzelius, Lehrb. der Chemie. 5. Aufl. Bd. V. Lief. 3. gr. 8. Leipzig. 1 Thlr. —, Jahresbericht. 27. Jahrg. Hft I. Tübingen. 2 Thlr.

Bibliotheca *medico-chirurgica, pharmaceutico-chemica et veterinaria*, oder geordnete Uebersicht aller in Deutschland neu erschien. medicinisch-chirurgisch-geburtshülfl.-pharmaceutisch-chemischen u. veterinär-wissenschaftl. Bücher. 2 Hefte. Januar — December 1847. gr. 8. Göttingen. 1/4 Thlr.

Bischof, Th. L. W., Beleuchtung der Bemerkungen eines Grossherz.-Hess. Arztes über die neue Grossherz. Hess. Prüfungsordnung für Mediciner. gr. 8. Giessen. 10 Ngr.

Bouchardat, A., Annuaire de Thérapeutique, de matière médicale, de pharmacie et de toxicologie pour 1848. 32. *Paris.* 1 *Frc.* 25 *Cnt.*
Brandt, Dr. J. F., u. Dr. J. T. C. Ratzeburg, die Arzneigewächse. Leipzig. à Lief. 6 Thlr.
Chambert, H., Des effets physiol. et thérap. des éthers. 8. *Paris.* 3 *Frc.* 50 *Cnt.*
Chapman, J., David's principles of nature. 8. *London.* 1 *L.* 1 *Sh.*
Chatin, Ad., De physiolog. végétal fait au moyen de l'acide arsenieux. 8. *Paris.*
Correspondenzblatt, medicinisches, des Würtembergischen Aerztl. Vereins, herausgeg. von den DD. J. F. Blumhardt, G. Duvernoy, A. Seeger. Bd. XVIII. (Jahrg. 1848.) gr. 4. Stuttgart. 3⅓ Thlr.
—, pharmaceutisches, für Süddeutschland. VIII. oder Neuer Jahrg. 3. Band. gr. 8. Erlangen. 1⅔ Thlr.
Denkschriften, neue, der allgem. Schweizerischen Gesellschaft für die gesammten Naturwissenschaften. Bd. VIII u. IX. gr. 4. Neuenburg. à 6 Thlr.
Döbereiner, Dr. Fr., Grundriss der Pharmacie. gr. 8. Pforzheim. 3 Thlr.
Döbereiner, Prof. Dr. J. W., und Dr. Franz Döbereiner, deutsches Apothekerbuch. 2. Thl. Grundriss der gesammten Chemie. 3. Abtheil. = Grundriss der Physik, von Dr. W. Hankel. Lex.-8. Stuttgart. 1 Thlr.
Eisenmann, Dr., das Friedrichshaller Bitterwasser, dessen Bestandtheile, Wirkung u. Gebrauch. gr. 8. Erlangen. ¹/₁₀ Thlr.
Falck, Dr. Carl Phil., Handbuch der gesammten Arzneimittellehre mit Einschluss der Toxikologie. 1. Heft. Roy.-4. Marburg. ⅔ Thlr.
de Fayet, A. Noug., Nouvelles bases d'une théorie physique et chimique. 8. *Paris.*
Fresenius, Remig., Lehrbuch für Chemie für Landwirthe, Forstmänner u. Cameralisten. gr. 8. Braunschweig. Complet 3⅓ Thlr.
Gmelin, Leop., Handbuch der Chemie. 4. Aufl. 26.—29. Liefer. gr. 8. Heidelberg. ⁸/₁₅ Thlr.
Hieraus ist besonders abgedruckt:
— —, Handbuch der organischen Chemie. 4. Aufl. 5—8. Liefer. gr. 8. Ebend. ⅔ Thlr.
Graham's, Elements of Chemistry Part. II. 8. *London.* 6 *Sh.*
Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie. In Verbindung mit mehren Gelehrten herausgeg. von den Professoren Dr. J. Liebig, Dr. J. G. Poggendorff und Dr. Fr. Wöhler. 2. Bd. 7. Lief. Lex.-8. Braunschweig. ⅔ Thlr.
— —, dasselbe, redigirt von Dr. Herm. Kolbe. 3. Bd. 1. Liefer. Lex.-8. Ebend. ⅔ Thlr.
Hayn, Dr. Leop. Documenta ad historiam rei pharmaceuticae Silesiae. Commentatio medico-historica. gr. 8. *Breslau.* ¼ Thlr.
Hayne's, F. G., getreue Darstellung u. Beschreibung der in der Arzneikunde gebräuchlichen Gewächse. 1.—13. Bd. Mit vielen illum. Abbildungen. gr. 4. Leipzig. à Bd. 8 Thlr.
Hennig, Ernst, erklärendes Wörterbuch zu allen Pharmacopöen (*Bavarica, Borussica, Saxonica* etc.) 1. Lief. 8. Leipzig. ¼ Thlr.
Hertwig, Carl Heinr., Untersuchungen über den Uebergang u. das Verweilen des Arseniks in dem Thierkörper. Lex.-8. Berlin. ⁸/₁₅ Thlr.
Jannasch, Otto, verbesserte Schnellessigfabrikation. Ein verklebtes Convert in 8. Bernburg. 1 Louisdor.
Jonas, L. E., das Apothekergewerbe u. dessen nöthige Reform, zu Folge einer in Aussicht stehenden Umgestaltung des Arzneiwesens. gr. 8. Eilenburg. ⅕ Thlr.
Jusseraud, Eug., Notes sur quelques gisements de minérais de fer qui se trouvent aux environs du bassin houllier de Brassac. 8. *Paris.*
Kölges, B., Bibliothek der gesammten Weinbau-, Weinbereitungs- und Weinerziehungskunde, erläutert durch die bewährtesten Grundsätze der vegetabilisch-organischen Chemie. 4. u. 5. Liefer. gr. 8. Frankfurt a. M. ½ Thlr. Compl. 2 Thlr.
König, H., Sammlung vorzüglicher Anweisungen, wie man wohlriechende Wasser, Esprits, Extraits, Seifen, Räuchermittel u. ähnliche Artikel leicht u. billig bereiten kann. 8. Quedlinburg. ⅓ Thlr.
Kurrer, Dr. Wilh. Heinr. v., die Druck- u. Färbekunst in ihrem ganzen Umfange, von dem Standpunkte der Wissenschaft u. der prakt. Anwendung bearbeitet, oder die Kunst, Schafwoll-, Seiden-, Baumwoll- und Leinen-Stoffe zu drucken und zu färben. 1. Lief. gr. 8. Wien. ⅓ Thlr.

Martin, Aimé, Lettres à Sophie sur la physique, la chimie et l'histoire nat. 12. *Paris.* 7 *Fr.*
Mémoires de l'Académie royale de medecine. T. XIII. 4. *Paris.* 20 *Fr.*
Meynier, H. A., Mém. descript. des divers opérations dont l'ensemble constitue la fabricat. du pyroxile. 4. *Paris.*
Millon, E., Eléments de Chim. organ. T. II. 8. *Paris.* 7 *Fr.* 50 *Cent.*
Mitscherlich, E., Lehrbuch der Chemie. 2. Bd. Die Metalle. 4. Aufl. gr. 8. Berlin. 4 Thlr.
Mohr, Dr. Friedr., Commentar zur Preuss. Pharmacopöe nebst Uebersetzung des Textes. Nach der 6. Aufl. der *Pharmacopoea Borussica* bearbeitet. 3. Lief. Lex.-8. Braunschweig. ⅔ Thlr.
Mulder, G. J., die Ernährung in ihrem Zusammenhange mit dem Volksgeist. Uebersetzt von Jac. Moleschott. kl. 8. Düsseldorf. ½ Thlr.
— —, chemische Untersuchungen. Unter des Verfassers Mitwirkung übersetzt von Dr. A. Völcker. 2. Heft. Lex.-8. Frankfurt a. M. ⅔ Thlr.
Murphy, E. W., on Chloroform in the practice of Midwifery. 8. *London.* 1 *Sh.*
Muster-Zeitung, für den Färberstand. Monatsschrift für Färberei-, Druckerei u. Farbwaarenkunde. Herausgeg. von den Gebrüdern Lairitz. Jahrg. 1847 u. 1848. à 12 Liefer., jede mit natürl. Mustern. gr. 4. Leipzig. à 3 Thlr.
— —, allgemeine, und Farbe-Waaren-Kunde für den Färberstand. Herausgeg. im Verein mit mehreren der Theorie u. Praxis ergebenen Färberei-Besitzern unter der Hauptredaktion von Ed. Bou. 2. u. 3. Jahrg. 1847 u. 1848. à 12 Numm. mit Beilagen u. natürl. Mustern. gr. Lex.-8. Erfurt. Pro ½ Jahr 1½ Thlr.
Nouveau dictionnaire classique d'histoire natur., par une société de naturalistes. 8. *Grrais.* 1—8. *Paris.*
d'Orbigny, Ch., Dictionnaire univers. d'histoire naturelle. T. XI. 8. *Paris.*
Pharmakodynamik u. Therapie dem gegenwärt. Standpunkte der Homöopathie gemäss bearbeitet, von Dr. Clotar Müller 19.—21. Liefer. Lex.-8. Leipzig. à 1 Thlr.
Pharmacopoea Borussica. Die Preuss. Pharmacopöe übersetzt und erläutert vom Prof. u. Apotheker etc. Dr. Fried. Phil. Dulk. 5., nach der 6. amtl. Ausgabe umgearb. Aufl. 10—12. Liefer. Lex.-8. Leipzig. à ⅔ Thlr.
Plantamour, Ph., Rapport annuel sur les progrès de la chimie par Berzelius traduit par —. 8. *Paris.* 6 *Frc.*
Plaasner, Leop., die kalte Destillation. 2. mit einem Recepte zur Fabrikation eines guten Champagners vermehrte Aufl. 8. Posen. Gebr. Scherk. Verklebt ¼ Thlr.
Revue médicale de Besançon et de la Franche-Comté. Nro. 1. 8. *Besançon.* 15 *Frc.*
Runge, Prof. Dr. F. F., Grundriss der Chemie. II. Thl. — Herausgeg. von dem unter Leitung Seiner Königl. Hoheit des Kronprinzen Maximilian von Bayern stehenden Vereine zur Verbreitung nützl. Kenntnisse durch gemeinfassl. Schriften. gr. 8. München. à 1 Thlr.
Savaresse, Ph., mémoire sur la fabricat. des eaux minér. gazeuses factices. 8. *Paris.*
Schrötter, Prof. A., die Chemie nach ihrem gegenwärt. Zustande, mit besond. Berücksicht. ihres technischen u. analyt. Theiles. 2 Thle. 5. u. 6. Heft. gr. 8. Wien. $^9/_{10}$ Thlr.
Schubart, Ferd., Handbuch der Forstchemie. gr. 8. Leipzig. 5 Hfte. à $^5/_{12}$ Thlr.
Séance de rentrée de l'école de pharmacie pour l'exercice 1847. 8. *Paris.*
Siller, Fried. Ed., Lehrbuch der Pharmacie. 2. u. 3. Liefer. Lex.-8. Dorpat. à 1 Thlr.
Stöcklein, Apotheker B., Synonym-Wörterbuch der pharmaceutischen Präparate u. pharmac.-botanischen Provincial-Ausdrücke für Aerzte u. Apotheker. 2. u. 3. Liefer. Lex.-8. Berlin. à ⅓ Thlr.
Völckar, Dr. phil. Aug., chemische Untersuchung des Schildpatts. gr. 8. Frankfurt. $^5/_{12}$ Thlr.
Weber, F. A., die Arzneimittel der 6. Ausg. der Pharmacopoea Borussica, naturwissenschaftlich und nach ihrer gegenseitigen Abstammung tabellarisch geordnet. (Berichtigter Titel). gr. 8. Leipzig. ¼ Thlr.
Winkler, Dr. Ed., getreue Abbildung aller in den neuern Pharmacopöen Deutschlands aufgenommen officinellen Gewächse, nebst ausführl. Beschreibung derselben in medicin., pharmaceut. u. botanischer Hinsicht. 5. Aufl. 1. Lieferung. gr. 4. Leipzig. Subscr.-Pr. ¼ Thlr.
— —, pharmac. Waarenkunde, oder Handatlas der Pharmakologie, enthalt. Abbild.

aller wicht. pharmaceut. Naturalien u. Rohwaaren nebst genauer Charakteristik u. kurzer Beschreibung. 2.—4. Liefer. 2. Aufl. gr. 4. Leipzig. à ⅓ Thlr.

Wittstein, Dr. G. C., vollständiges etymologisch-chemisches Handwörterbuch, mit Berücksicht. der Geschichte u. Literatur der Chemie. Zugleich als synopt. Encyclopädie der gesammten Chemie. 11. u. 12. Liefer. Lex.-8. München. Subscr.-Pr. à ⅓ Thlr.

Wochenbände für das geistige u. materielle Wohl des deutschen Volkes. Mit Abbild. (No. 169—220.) kl. 8. Stuttgart. à 1/20 Thlr. (Darin: Vorschule der Chemie in einer Reihe von Versuchen. Mit Erläuterungen über chemische Erscheinungen im täglichen Leben. Für Schule und Haus gemeinfasslich behandelt von Dr. D. B. Reid.

Zeitschriften.

American Journal of Science, cond. by Silliman. Vol. V.

Brief über philosophische Induction (auf Chemie bezüglich), von Jam. Whelpley. S. 33-36.

Ueber den Widerstand, den Flüssigkeiten dem elektrischen Strome entgegenstellen, von N. Horsford. 36—40.

Ueber Tiefe und Salzgehalt des Oceans. 41—48.

Ueber die Gränze zwischen Vertheilung durch Zerreiben und Auflösung, von F. Joslin. 48.

Ueber die chemische Constitution des Leims, von E. Hunt. 74—78.

Ueber ein Gesetz der Cohäsionskraft, an einem Schneekrystall erläutert, von J. Dana. 100—102.

Ueber die Entstehung von Licht durch chemische Thätigkeiten, von J. W. Draper. 155—159.

Einwürfe gegen Franklin's, Dufay's und Ampère's Theorie der Elektricität und Versuch, die Erscheinungen derselben durch die Undulationstheorie zu erklären, von H. Hare. 230.

Verhandlungen der amerikanischen Gesellschaft der Geologen u. Naturforscher zu Boston. Septbr. 1847. 243—250.

Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausg. v. Wöhler u. Liebig Bd. LXIV.

Jahresbericht der im Jahre 1847 in dan — erschienenen Abhandlungen. S. 129—420.

Band LXV.

Anwendung des Chloroforms bei chirurg. Operationen, von J. Simpson. S. 121.

Annales de Chim. et de Phys. III. Sér. Tome XXII.

Ueber die Wirkungen der Sonnenstrahlen, nachdem sie farbige Gläser durchlaufen haben, auf iodirte oder bromirte Silberplatten, von Claudet. S. 332—348.

Abhandlung über die strahlende Wärme, von de la Prevostaye und Desains. 358—432.

Photographische Bilder im Sonnenspectrum gefärbt, von Becquerel. 451—459.

Ueber die verschiedenen Farben des Eises und der Gletscher, so wie der Wässer, die durch Schmelzen daraus entstehen, von Ch. Martins. 496—503.

Annalen der Physik u. Chemie, herausgegeben v. Poggendorff. Band LXXIII.

Ueber das Maass der elektrometrischen Kräfte, von H. Buff. S. 497—516.

Ueber eine Polarisationserscheinung, beobachtet beim Durchgange mangneto-elektrischer Ströme durch Flüssigkeiten, von A. Savelјew. 516—519.

Experimentaluntersuchung über die Wirkung der Magnete auf gasförmige und tropfbare Flüssigkeiten, von Plücker. 549.

Ueber die Krystallform des Kreatins und Kreatinins, von Heintz. 595—601.

Ueber die Krystallform des Rhombenglimmers, von Kenngott. 601.

Ueber den rothen Schneefall im Pulstertbale, von Meister. 607—609.

Ueber diamagnetische Polarität, von Plücker. 613—618.

Band LXXIV.

Ueber Doppelbrechung und Beugung der strahlenden Wärme, von H. Knoblauch. S. 1—25.
Ueber die Pseudomorphosen des Fahlerzes, von C. Volger. 25—57.
Ueber die magnetische Circularpolarisation, von Bertin. 113—145.

Archiv der Pharmacie. 2. R. Band LIII.

Beiträge zur Analyse der Pflanzenaschen, von H. Wackenroder. S. 1—44.
Ueber Saturationen, von Mohr. 44—49.
Schwefelsäure als Reagens auf Leberthran und Gallenbestandtheile, von Volland. 56—60.
Bemerkungen über Essigäther, von Buchholz. 156—161.
Kleine Mittheilungen, von Siepell. 187—189.
Ueber die echte und falsche Angusturarinde, von Fr. Goebel. 189—193.
Ueber Chloroform. 273—282.

Chemical Gazette. 1848.

Anwendung galvanoplastischer Metallniederschläge zur Befestigung des Spiegelbelegs, nach Fletcher. S. 128.

Comptes rendus. Tome XXVI.

Abhandlung über Ebelmen's Methode, Mineralien künstlich krystallisiren zu lassen von Beudant. S. 12—16.
Ueber Erzgänge, über Blende der Grauwacke am rechten Rheinufer und metallurgische Bearbeitung der Blende, von Rivière. 136.
Neue Methode des Gravirens in Silber, von Poitevin. 153—155.
Ueber Anwendung des Chloroforms, von Bouisson u. Plouviez. 177—178.
Ueber den Gleichgewichtszustand in festen Körpern, von Wertheim. 206—209.
Ueber die Diffusion der Wärme, von de la Prevostaye. 212—215.
Ueber Dimorphismus, von Pasteur. 353—355.

Journal de Chim. médicale. III. Sér. Tome IV.

Historische Notizen über Scheele. S. 44—54.

Journal de Pharm. et de Chim. III. Sér. Tome XIII.

Ueber das Kupfer im Organismus, von Deschamps. S. 88.
Ueber die Bécor'sche Seife, von Bouchardat u. Guibourt. 168—172.

Journal f. prakt. Chemie. Band XLIII.

Ueber Condensation der Wasseratome in den wasserhaltigen Säuren, von Fr. Naumann. S. 1—10.
Ueber einige Puncte aus dem Gebiete der polymeren Isomorphie, von Th. Scheerer. 10—35.
Untersuchung russ. Mineralien, von Hermann. 35—71. 81—114.
Beiträge zur Mineralchemie, von Kerndt. 207—214.

Jahrbuch f. prakt. Pharmacie. Band XVI.

Ueber das Verhalten des Kobaltoxyds zum Zinkoxyd und die Darstellung des reinen Zinkoxyds, von Schwerdtfeger. S. 1—4.
Ueber Eisencyanidkalium, künstlichen Harnstoff, Darstellung von Antimonoxyd, *Rotul. Menth. pip.*, von Demselben. 4—11.
Beitrag zu einer Opiumvergiftung, von Dr. Leube. 28—29.

Pharmaceutical Journal. Vol. VIII.

Apparat zum Räuchern mit Chlor, von Sonnlan. S. 343.
Ueber Essigsäureextract aus Colchicum, von Fordned. 389—390.
Apparat zum Einathmen des Chloroforms, nach Sibson und nach Blandforth. 393.
Ueber Glasmanufactur. 448—450.

Ueber Cannel-Kohlengas. 463.
Ueber Ausscheidung von Perlinerblau an Orten, wo man die Kalkabfälle aus Gasfabriken ausgestreut hatte, von Redwood. 470, von Pooley. 471.

Philosophic. Magaz. and Journ. of Science. III. Ser. Vol. 32.

Ueber die vermeintliche Wirkung des Magnetismus bei chemischen Thätigkeiten. von R. Hunt. S. 252—256.

Polytechnisches Journal, herausg. von J. G. u. E. M. Dingler. Band CVII.

Verfahren um aus der Milch mehr Rahm zu gewinnen, nach Bekaert. S 293—294.
Ueber die Zubereitung des Laabs und den Nutzen der geronnenen Milch, von Johnston. 299—302.
Ueber die einfachste Bereitung des Chloroforms, von Böttger. 302—304.
Ueber Oelfirnisse, von Varrentrapp. 354—391.
Limmon's tragbares Hygrometer. 338.
Ueber den Firniss der Buchdrucker und Papierfabrikanten, von Varrentrapp. 74—76.

Repertorium für die Pharmacie, v. Buchner. Band XLVIII.

Ueber die anästhesirende Wirkung des Chloroforms, von Binswanger. S. 26—32.
Pharmakologische Würdigung der Borsäure, von Demselben. 33—42.
Beiträge zur Kenntniss griechischer und orientalischer Heilmittel, von Landerer. 43—53.

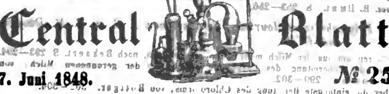
Kleinere Mittheilungen.

Mittel gegen die Wasserscheu, von Dr. Rittmeister. Der russische Etatsrath Dr. Rittmeister zu Pawlowsky hat in mehr als 30 Fällen warmes Blut, das man zweckmässig mit warmem Wein vermischt, als Heilmittel gegen Wasserscheu nach dem Bisse toller Hunde mit Erfolg angewandt. Die Wunde wird mit Salzwasser ausgewaschen und mit Spanischfliegenpflaster verbunden. (*Arch. d. Pharm. 2. R. Bd. LIII. S.* 328.)

Petroleum in Derbyshire, nach Andr. Ure. Man hat kürzlich in einer tiefen Kohlengrube zu Derbyshire einen grossen Vorrath von halbflüssigem Petroleum gefunden, so dass man seit einiger Zeit täglich 100 Gallons mit den Wasserpumpen davon zu Tage fördert. Der Verf. fand das spec. Gew. desselben = 0,900. Es liefert bei der Destillation die Hälfte seines Volums an sehr schöner leichter Naphtha, die das Kautschuk vortrefflich auflöst. Das bei der Destillation zurückbleibende Harz giebt einen guten Anstrich für Schiffe etc. (*Pharm. Journ. and transact. Vol. VII. p.* 485.)

Ueber das Hesperidin, von C. Ohme. R. Bierts hat angegeben, dass sich in dem Bodensatze des Bergamottöls Hesperidin finde. Dieser Körper ist nach einer von Ohme damit vorgenommenen Prüfung derselbe, der von ihm bereits 1839 mit dem Namen Bergapten bezeichnet wurde. Auch der in Benz. Lehrb. Bd. I. S. 531 als Hesperidin beschriebene, aus den unreifen Orangeschalen dargestellte Körper ist ein Stearopten des Orangeschalenöls. (*Arch. d. Pharm. 2. R. Bd. LIII. S.* 287.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.



7. Juni 1848. № 25.

Redaction: Dr. W. Knop.

Ueber phosphorsaure Salze, von Th. Fleitmann u. W. Henneberg.

Das phosphorsaure Natronammoniak verliert bei allmälig gesteigerter Hitze Ammoniak und Wasser, wobei es zu einem gewissen Zeitpuncte eine trockne weisse Salzmasse bildet, die sich in Wasser vollkommen löst und stark sauer reagirt. Später, so wie mehr Wasser entweicht, verschwindet die Reaction auf Pflanzenfarben. Zu dieser Zeit löst sich die Masse auch nicht mehr vollständig in Wasser, ein Theil bleibt ungelöst zurück. Bei Glühhitze schmilzt dieses Product zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei einem raschen Erkalten zum ganz farblosen und durchsichtigen Glase des metaphosphorsauren Natrons erstarrt, das kaum noch saure Reaction hat.

Graham hat drei Modificationen vom metaphosphorsauren Natron unterschieden, nämlich das so eben erwähnte, durch Glühen entstehende glasartige, was Lackmus nicht röthet und sich sehr leicht in Wasser löst, sogar an der Luft zerfliesst, und zwei andere, die bei niederer Temperatur entstehen, von denen das eine (schwach erhitzte) löslich, das andere (stärker erhitzte) in Wasser unlöslich ist.

Die Metaphosphorsäure in der Modification, in welcher sie in diesem letzten unlöslichen Salze enthalten ist, zeichnet sich dadurch aus, dass ihre Salze alle in Wasser unlöslich sind. Diese Salze hat Maddrell (s. Centralbl. 1847. S. 301) meistens durch Vermischen der Lösungen von Metalloxyden mit Phosphorsäure, Abdampfen und

Erhitzen bis auf 316° dargestellt und genauer untersucht. Sie haben nach ihm die Formel $MO + PO_5$.

Die Verff. haben gegenwärtig das lösliche Natronsalz, das wie oben angeführt, beim Erhitzen von phosphorsaurem Natronammoniak entsteht, zum Ausgangspuncte einer weiteren Untersuchung gewählt, und mit Hülfe dieses Salzes eine Reihe von anderen dargestellt, die den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung ausmachen.

Erhitzt man phosphorsaures Natronammoniak, bis alles Wasser ausgetrieben und die saure Reaction der Masse verschwunden ist, so besteht der Rückstand, wenn man die Hitze nicht bis zum Schmelzen der Substanz gesteigert hat, aus zwei Salzen, wovon das eine löslich, das andere unlöslich ist. Die relative Menge beider Salze ist veränderlich; man verhütet die Entstehung des unlöslichen Natronsalzes möglichst durch langsames und gleichförmiges Erhitzen. Am besten gelingt es, eine möglichst grosse Menge der löslichen Verbindung zu gewinnen, wenn man die erhitzte Masse zur Zeit, wo sie noch stark sauer reagirt, vom Feuer nimmt, pulverisirt, und dann unter fleissigem Umrühren weiter erhitzt, wobei man aber vermeiden muss, dass die Masse zusammenbackt. Wenn die Salzmasse nur noch ein wenig sauer reagirt, nimmt man sie vom Feuer und laugt sie nach dem Erkalten mit kaltem Wasser aus. Lässt man die hierdurch entstehenden Lösungen des Salzes in flachen Gefässen bei einer Temperatur von 30° verdunsten, so erhält man das Salz in schönen Krystallen des triklinometrischen Systems. Auch krystallisirt das Salz beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung.

Das Natronsalz, $NaO, PO_5 + 4 HO$ (lufttrocken), löst sich in 4,5 Th. kalten Wassers und besitzt einen kühlenden rein salzigen Geschmack, während das glasartige metaphosphorsaure Natron einen faden Geschmack hat. In kalter wässriger Lösung bleibt es lange unverändert. Beim Kochen zeigt sich nach einiger Zeit eine saure Reaction, worauf die Umsetzung des Salzes rascher fortgeht. Salpetersaures Silberoxyd giebt dann einen weissen Niederschlag, der bei Zusatz von einem Tropfen Ammoniak gelb wird. In Alkohol ist das Salz unlöslich, und selbst in sehr verdünntem noch schwerlöslich, welches Verhalten benutzt werden kann, um auch aus sehr verdünnten Lösungen des Salzes noch schöne Krystalle zu erhalten. Bei der Analyse wurde das Salz durch Kochen mit Salzsäure in gewöhnliches phosphorsaures Natron umgewandelt, worauf die Phosphorsäure mit Hülfe eines Talkerdesalzes abgeschieden wurde. Die überschüssige Talkerde wurde vom Alkali durch Barytlösung oder durch Anwendung der Methode mit Quecksilberoxyd entfernt. Die Berthier'sche Methode der Bestimmung der Phosphorsäure gab hier sehr ungenaue Resultate. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen sind folgende:

NaO	22,38	—	—	1	—	31	22,30
PO_5	51,80	—	—	1	—	72	51,80
HO	25,92	25,81	26,08	4	—	36	25,90
	100,15					139	100,00.

Dieses Salz schmilzt nicht in seinem Krystallwasser. Letzteres verliert es grösstentheils schon über Schwefelsäure und im Wasserbade.

Das Silbersalz, $3\,(AgO, PO_5) + 2\,HO$ (kryst.), erhält man beim Versetzen einer ziemlich concentrirten Lösung des Natronsalzes mit salpetersaurem Silber. Das Salz fängt bald an zu krystallisiren und erscheint, besonders wenn ein Ueberschuss vom metaphosphorsauren Natron angewandt wurde, in schönen durchsichtigen Krystallen des monoklinometrischen Systems. Es behält leicht einen Rückhalt von Natronsalz, in Folge seiner grossen Neigung, Doppelsalze zu bilden. Ueber Schwefelsäure verliert es nichts an Gewicht. Im Wasserbade verliert es ungefähr die Hälfte seines Wassergehaltes, erhält dann eine saure Reaction und zieht aus der Luft über 3 p. c. Wasser an, die es nun bei 100° nicht wieder verliert. Es scheint demnach in das gewöhnliche metaphosphorsaure Silberoxyd überzugehen, das nach einem Versuche bei 100° getrocknet 4,41 p. c. Wasser enthielt, die ziemlich 1 Aeq. entsprechen. Die Analyse des wasserhaltigen Salzes ergab:

AgO	58,62	—	—	3 =	348	59,80
PO_5	38,21	—	—	3 =	216	37,11
HO	3,17	3,02	3,11	2 =	18	3,09
	100,00				582	100,00.

Das Bleisalz, $PbO, PO_5 + HO$ (lufttrocken), erhält man auf ganz ähnlichem Wege wie das Silbersalz. Es löst sich etwas schwieriger in Wasser als dieses und erscheint stets in kleineren Krystallen. Sehr häufig enthielt das Salz einen geringen Rückhalt an salpetersaurem Blei, womit das Salz dargestellt war. Die Analyse der lufttrocknen Krystalle ergab:

PbO	58,10	—	—	1 =	111,6	57,92
PO_5	36,83	—	—	1 =	72,0	37,40
HO	5.07	4,86	5,07	1 =	9,0	4,68
	100,00				192,6	100,00.

Das Barytsalz, $BaO, PO_5 + 2\,HO$ (lufttrock.), erhält man durch Auflösen von 1 Th. Natronsalz in 10—15 Th. Wasser und Zusatz von 2—3 Th. Chlorbarium in fast gesättigter Auflösung. Man erhält beim ruhigen Stehen der nöthigenfalls filtrirten Mischung schöne Krystalle als schief rhombische Prismen. Im Wasserbade verliert es nur ⅓ seines Wassergehaltes und nimmt nach und nach saure Reaction an; der Rest wird erst bei höherer Temperatur ausgetrieben, so dass man die Formel des Salzes vielleicht auf folgende Weise $3\,(BaO, PO_5) + 4\,HO + 2\,HO$ ausdrücken kann. In der Rothglühhitze schmilzt das Salz nicht, es wird aber dabei in Säuren unlöslich. Bei der Analyse des lufttrocknen Salzes fand man im Ganzen 10,83 u. 11,07 p. c. Wasser, wovon bei einem dritten Versuche 4,12 p. c. im Wasserbade und 6,76 bei nachherigem Glühen entwichen. Im geglühten oder wasserfreien Salze fand man 52,15 u. 52,19 p. c. Baryt und

48,43 p. c. Phosphorsäure. Hieraus leitet sich für das wasserfreie Salz die Formel BaO, PO_5 und für das wasserhaltige die oben angegebene ab.

Ein Barytnatronsalz, 2 BaO, NaO, 3 PO_5 + 8 HO (lufttrocken), erhält man, wenn man wie bei der Darstellung des vorigen Salzes verfährt, die dazu dienenden Materialien aber im umgekehrten Mengenverhältnisse anwendet. Es krystallisirt in sternförmigen Gruppen und ist in Wasser leichter löslich als das vorige Salz. Im Wasserbade verlor es 9,86 p. c. oder 5 Aeq. Wasser; die übrigen 5,58 p. c. oder 3 Aeq. entwichen erst bei stärkerer Hitze, wobei sich das Salz nicht aufblähte, was das vorige that. Im Ganzen fand man bei der Analyse 15,49 u. 15,29 p. c. Wasser, und bei der des wasserfreien Salzes:

BaO	38,74	38,76	2	=	153,2	38,28
NaO	7,58	—	1	=	31,0	7,75
PO_5	54,03	—	3	=	216,0	53,97
	100,35				400,2	100,00.

Bei weiteren Versuchen, indem man Baryt- und Natronsalz in solchem Verhältnisse anwandte, dass ein Doppelsalz aus gleichen Aeq. beider Basen hätte entstehen können, erhielt man immer das vorige Salz wieder. Auch bei Anwendung von Zink- und Kalksalzen, um Doppelsalze ihrer Basen zu erhalten, bildeten sich stets solche Salze, die auf 1 Aeq. NaO 2 Aeq. der anderen Base enthielten.

Besonders zu beachten ist, dass keines der im Vorhergehenden beschriebenen Salze im Wasserbade wasserfrei erhalten werden konnte. Dieser Wassergehalt ist aber keinesweges zur Constitution der Salze nothwendig, denn man kann selbst das geschmolzene metaphosphorsaure Natron durch sehr langsames Abkühlen in das krystallisirbare Natronsalz zurückführen. Dieses Verhalten bietet sogar ein sehr vortheilhaftes Mittel, das krystallisirbare Natronsalz, mit dessen Hülfe die bisher beschriebenen Salze dargestellt wurden, zu gewinnen. Man erhält dieses Salz nämlich sehr leicht, indem man grosse Quantitäten des geschmolzenen metaphosphors. Natrons in einem Platintiegel, den man mit einem oder mehreren hessischen Tiegeln umgiebt, in einem Kohlenfeuer zum Fluss erhitzt und die Masse sich selbst überlassen im Ofen ruhig erkalten lässt. Man erhält so eine schön krystallinische Substanz. Löst man sie in warmem Wasser, ohne einen bedeutenden Ueberschuss anzuwenden, so theilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, deren grössere das krystallisirbare Salz enthält; die bei weitem geringere andere Schicht stellt ohne Zweifel eine Lösung des unveränderten metaphosphorsauren Natrons dar. Beim Schütteln trübt sich dieselbe milchig und scheidet sich in der Ruhe wieder in die beiden Schichten. Erst durch Zusatz von vielem Wasser findet eine klare Mischung statt.

Die natürlichste Erklärung dieses Vorganges scheint die zu sein, dass bei dem langsamen Erkalten die Temperatur, welche zur Bildung des krystallisirbaren Salzes nothwendig ist, sich eine geraume

Zeit erhalten kann. Dabei müsste jedoch, in Folge einer theilweisen beschleunigten Abkühlung, die erkaltete Masse neben dem unveränderten glasartigen metaphosphorsauren Natron auch von dem unlöslichen Natronsalze eine entsprechende Menge liefern, dessen Bildungspunct, wie bekannt, zwischen dem des krystallisirenden und amorphen der Temperatur nach mitten inne liegt. Das Auftreten dieses unlöslichen Salzes wurde aber nicht bemerkt.

Constitution der phosphorsauren Salze. Die Metaphosphorsäure kennen wir nun in drei verschiedenen Modificationen genauer. Diejenige, welche in der von MADDRELL untersuchten Reihe von Salzen enthalten ist, bildet unlösliche Salze, die kein Wasser enthalten. Die Modification, welche GRAHAMS terpentinartige leichtlösliche Salze bildet, ist hinsichtlich ihrer Verbindungen mit Wasser in den Salzen noch nicht untersucht. Dagegen scheint es, dass sich in Bezug auf die dritte von dem Verf. untersuchte, aus dem Wassergehalte ihrer Salze ein Schluss auf die Constitution dieser Modification ziehen lässt.

Betrachtet man nämlich den Wassergehalt der oben beschriebenen, namentlich der im Wasserbade getrockneten Salze in seinem Verhältnisse zu 1 Aeq. Base, so findet man z. B. $AgO\ PO_5 + \frac{2}{3}\ HO$; $BaO\ PO_5 + \frac{4}{3}\ HO$; $NaO\ PO_5 + \frac{1}{6}\ HO$. Diese Ausdrücke, verbunden mit den Formeln der Doppelsalze, führen natürlich dahin, die rationellen Formeln der Salze, welche zur Reihe des krystallisirbaren metaphosphorsauren Natrons gehören, auf folgende Weise zu schreiben:

Natronsalz	$3\ NaO$	$3\ PO_5 + \frac{1}{2}\ HO + 11\frac{1}{2}\ HO$
Silbersalz	$3\ AgO$	$3\ PO_5 + 2\ HO$
Bleisalz	$3\ PbO$	$3\ PO_5 + 3\ HO$
Barytsalz	$3\ BaO$	$3\ PO_5 + 4\ HO + 2\ HO$
Barytnatronsalz	$2\ BaO NaO$	$3\ PO_5 + 3\ HO + 5\ HO$

indem man in diesen Salzen eine aus dem Complex von 3 At. Phosphor und 15 At. Sauerstoff bestehende Phosphorsäure annimmt. Gewiss wird man auch für die beiden anderen Modificationen der Metaphosphorsäure die Zahlen, mit welchen die Formel PO_5 zu multipliciren ist, um die ihnen entsprechenden Complexe zu erhalten, auffinden können. Bekanntlich rührt die jetzt übliche Betrachtungsweise der phosphorsauren Salze als Verbindungen von den Formeln $3\ MO + PO_5$; $2\ MO + PO_5$; $1\ MO + PO_5$, worin MO auch Wasser bedeuten kann, von GRAHAM her. LIEBIG hat zuerst in seiner Abhandlung über die Constitution der organischen Säuren darauf aufmerksam gemacht, wie von Seiten der Theorie eine solche Annahme unzulässig sei. Geht man von der natürlichen Ansicht aus, dass man, um die Natur verschiedener Säuren kennen zu lernen, suchen müsse, wie viel Säure sich mit einer und derselben Menge Base verbindet, so erhält man aus den Reihen der phosphorsauren Salze statt der Graham'schen folgende Formeln: $6\ MO + 2\ PO_5$ (gewöhnlich phosphors. Salze); $6\ MO + 3\ PO_5$ (pyrophosphorsaure Salze); $6\ MO + 6\ PO_5$ (metaphosphors. Salze), indem man

annimmt, dass die verschiedenen Eigenschaften der Säuren dadurch hervortreten, dass die Elemente der Formel PO_5 mit 2,3 . . 6 in den bis jetzt bekannten Modificationen der Phosphorsäure zu multipliciren seien, und es geht demnach die gewöhnliche Phosphorsäure in Pyrophosphorsäure oder Metaphosphorsäure über, je nachdem das Atom 2 PO_5 sich noch mit 1 PO_5 oder 4 PO_5 zu einem neuen Atom vereinigt. Man kann nun aber in der That diese letzteren Säuren aus der ersteren durch Eintragen von wasserfreier Phosphorsäure in den betreffenden Verhältnissen erhalten, sowie ferner pyrophosphorsaures Natron durch Zusammenschmelzen von 3 NaO PO_5 u. NaO PO_5.

Ueber das absolute Atomgewicht der Phosphorsäure erlauben die bis jetzt vorhandenen Thatsachen noch kein Urtheil; da die übliche Formel der gewöhnlichen Phosphorsäure $PO_5 + 3$ MO durchaus noch nicht als ungenügend erwiesen werden kann. Die Metaphosphorsäure, der in der vorhin gegebenen Reihe die Formel 6 MO + 6 PO_5 zukommt, kann also im Grunde zu allen folgenden: MO + PO_5; 2 MO + 2 PO_5; 3 MO + 3 PO_5 etc. modificirt werden. Die von den Verff. beschriebenen Salze haben nun in der That die letzte dieser drei Formeln erhalten.

Indem hierdurch die Ansicht, dass die Phosphorsäuren complexe Atome bilden, an Wahrscheinlichkeit gewinnt, untersuchte man, ob sich nicht die in der oben angeführten Reihe für die a, b und c Phosphorsäure existirenden Lücken durch Auffindung der dahin passenden Säuren ausfüllen liessen. Offenbar fehlen in der obigen Reihe, in welcher die Phosphorsäuren auf 6 MO bezogen wurden, noch die beiden Glieder 6 MO + 4 PO_5; 6 MO + 5 PO_5, wenn sie von der gewöhnlichen Phosphorsäure 6 MO + 2 PO_5 bis zur Metaphosphorsäure 6 MO + 6 PO_5 vollständig erscheinen soll. Die Verff. haben die Salze beider Säuren erhalten.

Zur Darstellung der Salze von der Formel 6 MO + 4 PO_5 wandte man das durch Zusammenschmelzen von 76,87 Th. metaphosphorsauren Natrons (Graham's geschmolzenes) mit 100 Th. wasserfreien pyrophosphorsauren Natrons entstehende Natronsalz dieser Reihe an. Man kann die beiden Salze in dem angegebenen Verhältnisse, oder statt dessen auch ein Gemenge von 187,27 desselben metaphosphorsauren Natrons mit 100 Th. der Verbindung 3 NaO, PO_5 im Platintiegel über der Berzelinslampe zusammenschmelzen. Die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten zu einer weissen krystallinischen Masse. Man laugt die gepulverte Masse mit heissem Wasser rasch aus. Bei längerer Digestion erhält man gewöhnlich phosphorsaure Salze. Setzt man die heisse vom Rückstande abfiltrirte Lösung zur Krystallisation über Schwefelsäure, so tritt oft erst nach 12—24 Stunden die Krystallisation ein. Die Mutterlauge dampft man am besten erst wieder zur Trockne, worauf man den Rückstand schmilzt und wie vorhin behandelt. Bei blossem Eindampfen kann man leicht Umsetzungsproducte der Masse erhalten. Das Salz 6 NaO, 4 PO_5 zerfällt nämlich sehr leicht in die Verbindungen 2 NaO HO, PO_5, welche schwerer löslich ist und mit dem Salze

$6 NaO + 4 PO_5$ krystallisirt, und $NaO\ 2 HO, PO_5$, die zerfliesslich und daher leicht löslich ist. Letztere reagirt sauer und beschleunigt die Umsetzung des in der Lösung enthaltenen Restes sehr.

Das Natronsalz, $6 NaO + 4 PO_5$, löst sich in etwa 2 Th. kalten Wassers und reagirt schwach alkalisch. Diese Reaction geht bei den Lösungen des Salzes bald in eine saure über, und letztere beim Schmelzen des Rückstandes nach dem Abdampfen wieder in die alkalische zurück. Bei der Analyse fand man 60,47; 60,98; 60,45; 60,05 p. c. Phosphorsäure und 40,05 Natron. Mit der Rechnung verglichen hat man:

NaO	40,05	6	= 186	39,24
PO_5	60,05	4	= 288	60,76
	100,10		474	100,00.

Löst man, statt zu schmelzen, das Gemisch, welches das Salz $6 NaO + 4 PO_5$ bildete, in Wasser, so scheidet sich das pyrophosphorsaure Natron beim Krystallisiren unverändert aus; das so eben beschriebene Natronsalz entsteht auf diesem Wege nicht. Dieses Verhalten spricht zugleich dafür, dass das Salz $6 NaO + 4 PO_5$ nicht etwa blos ein Doppelsalz von pyrophosphorsaurem Natron mit metaphosphorsaurem ist. Gleichfalls beweist das diesem Natronsalze entsprechende Silber- und Talkerdesalz, dass es ein einfaches Salz ist. Denn metaphosphorsaures Silberoxyd ist in einem Ueberschusse von metaphosphors. Natron sehr leicht löslich, während pyrophosphors. Silber sowohl in pyrophosphors. als in metaphosphors. Natron unlöslich ist. Bestände daher der Silberniederschlag des Salzes $6 NaO, 4 PO_5$ aus pyro- und metaphosphorsaurem Silber, so müsste sich dies bei einer partiellen Fällung, nämlich bei Anwendung eines Ueberschusses vom Natronsalze, zu erkennen geben, und der auf solche Weise dargestellte Niederschlag die Zusammensetzung des pyrophosphorsauren Silberoxyds zeigen. Auf der anderen Seite müsste das Filtrat, mit überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd versetzt, einen Silberniederschlag liefern, der in seiner Zusammensetzung dem metaphosphorsauren Silberoxyd näher käme. Die folgende Analyse der unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse dargestellten Silberniederschläge zeigte aber, dass eine solche Theilung nicht stattfindet. Dasselbe Resultat gab das Magnesiasalz; metaphosphorsaures Natron fällt die Lösung von schwefelsaurer Bittererde nicht; fände eine Theilung statt, so müsste der mit letzterem Salze erhaltene Magnesianiederschlag die Zusammensetzung der pyrophosphors. Magnesia haben.

Das Silbersalz, $6 AgO, 4 PO_5$ (geschmolzen), erhielt man durch Fällen von salpetersaurem Silber mit dem Natronsalze, wobei die relativen Mengen abgeändert wurden. Man darf den Niederschlag, der dabei entsteht, nicht zu lange waschen, weil er sonst Phosphorsäure verliert. Bei 100° getrocknet enthält das Silbersalz nur wenig Wasser, bei etwas höherer Temperatur schmilzt es, und in diesem Zustande wurde es zur Analyse angewandt. Diejenigen Niederschläge (I. u. II.), welche mit überschüssigem Natronsalze erhalten wurden,

gaben der Beimischung von gewöhnlich phosphors. Natron wegen, den Silbergehalt etwas zu hoch, bei überschüssiger Silberlösung erhielt man dagegen genauere Zahlen für den Silbergehalt (III IV. V.). Man fand nämlich bei den Analysen vom Silbersalze verschiedener Bereitungen I. 72,39. II. 72,39. III. 70,50. IV. 70,56. V. 71,09 p. c. Silber. Die Rechnung erfordert:

AgO	6	=	696	70,73
PO_5	4	=	288	29,27
			984	100,00.

Das Talkerdesalz, $6\,MgO + 4\,PO_5$, das Barytsalz, $6\,BaO + 4\,PO_5$ und das Kalksalz, $CaO + 4\,PO_5$ (erhitzt), erhält man durch Fällen von schwefelsaurer Talkerde, Chlorbarium und Chlorcalcium mit dem Natronsalze. Alle drei sind unschmelzbar und werden, stärker erhitzt als zu ihrer Entwässerung nöthig ist, in Säuren unlöslich. Die Salze der alkalischen Erden, die zu dieser Reihe gehören, erhält man sehr leicht durch Zusammenschmelzen löslicher Salze derselben mit dem Natronsalze. Nach dem Auslaugen mit Wasser bleiben sie als schwere krystallinische Pulver zurück.

Berzelius hat bereits ein Silbersalz $3\,AgO + 2\,PO_5$ und ein Barytsalz $3\,BaO + 2\,PO_5$ beschrieben, und diese Salze mit dem Namen Sesquiphosphate bezeichnet. Diese Salze sind dieselben, welche die Verff. in dieser letzten Reihe (mit verdoppelten Aeq.) aufgeführt haben. Da der Phosphorsäure in diesen Salzen eine besondere Benennung zukommt, so halten die Verff. den Namen Sesquiphosphorsäure für passend. Sie ist hinsichtlich ihrer Reactionen zwischen die Meta- und Pyrophosphorsäure zu stellen. Sie unterscheidet sich von der Pyrophosphorsäure dadurch, dass ihr Silbersalz in einem sehr grossen Ueberschusse des Natronsalzes löslich ist, und von der Metaphosphorsäure durch die Unlöslichkeit ihrer Magnesiaverbindung.

Das Natronsalz des zweiten oben erwähnten Zwischengliedes $6\,NaO + 5\,PO_5$ erhielt man ganz auf dieselbe Weise wie das vorige, nur mit Abänderung des Verhältnisses der zusammenzuschmelzenden Componenten. Man muss auf 100 Gewichtstheile pyrophosphors. Natron, 307,5 metaphosphors. Natron (geschmolzenes nach Graham) anwenden. Dieses Natronsalz giebt mit Silberlösung einen im überschüssigen Natronsalze leicht löslichen Niederschlag von der Formel $6\,AgO + 5\,PO_5$ (geschmolzen). Uebersieht man nochmals die Arbeit der Verff., so erscheint in der nach Graham üblich gewordenen Betrachtungsweise die gewöhnliche Phosphorsäure dreibasisch, die Pyrophosphorsäure zweibasisch, die Sesquiphosphorsäure $^3/_2$basisch, die Säure der zuletzt beschriebenen Salze $^6/_5$basisch, und die Metaphosphorsäure einbasisch. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV, S.* 304—335.)

Ueber die salpetersauren Salze des Quecksilbers, von Ch. Gerhardt*.

Die Dämpfe der Untersalpetersäure greifen das Quecksilber unmittelbar an und verwandeln es in eine Salzmasse. Mehrere Chemiker nehmen an, dass die Untersalpetersäure hier auf das Metall ebenso wie auf organische Körper einwirke, und mit dem Quecksilber sogleich eine Verbindung nach folgender Gleichung bilde: $NO_2 + Hg = NO_2 (Hg)$. Ein angestellter Versuch zeigte indessen, dass es sich mit dieser Reaction anders verhält.

Leitet man nämlich untersalpetersäure Dämpfe in einen Kolben, der Quecksilber enthält und mit Eis gekühlt wird, so verschwindet zuletzt das ganze Metall, indem es sich in ein weisses Pulver verwandelt, das aus salpetersaurem Quecksilberoxydul besteht. Während der ganzen Dauer der Operation entwickelt sich Stickoxydgas und es findet sich keine Spur von einem salpetrigsauren Salze gebildet. Die Reaction findet nach folgender Gleichung statt: $2 NO_2 + Hg_2 = NO_3 (Hg_2) + NO$ (worin Hg_2 = *Mercurosum*).

Wenn man das auf solchem Wege gebildete Quecksilberoxydulsalz in wenig Wasser vertheilt und das Gemisch dann zum Sieden erhitzt, so erhält man beim Abkühlen kleine schiefe rhombische stark glänzende Prismen von basich-salpetersaurem Quecksilberoxydul, das die Zusammensetzung $NO_3 (Hg_2), O (H Hg_2)$ hat.

Lefort hat vor einiger Zeit (s. Centralbl. 1845. S. 852) eine Untersuchung über Verbindungen des Quecksilbers mit der Salpetersäure veröffentlicht. Die von demselben erhaltenen Resultate sind nach Gerhardt nicht richtig, was von der zur Bestimmung des Quecksilbers befolgten Methode herrührt. Das Aequinitrat und die beiden basischen Salze des Quecksilbers enthalten Wasser, was Lefort durch den Verlust ermittelte, indem er erst die Summe vom Quecksilber und Wasser und dann das Metall noch besonders bestimmte. Seine Quecksilberbestimmungen sind aber um 1—2 p. c. zu klein ausgefallen; so erhielt Gerhardt z. B. bei Untersuchung des Aequinitrates 71,3 p. c. Quecksilber, was mit der Formel $NO_3 (Hg_2), O (H_2)$, die 71,4 p. c. erfordert, genau genug stimmt, während Lefort 69,98—69,06 p. c. erhalten hatte.

Die Formel $NO_3 (Hg_2), O (H_2)$ zeigt, dass das Aequinitrat eine Zusammensetzung hat, die der der basischen Salze ähnlich ist, indem in letzteren Wasser die Stelle des Oxyduls vertritt. Den Wassergehalt solcher Salze bestimmt man sehr leicht nach derselben Methode, die man bei der organischen Analyse anwendet. Bis auf 300° erhitzt, hinterlassen sie völlig reines Quecksilberoxyd, aus dessen Menge man die des Quecksilbers sehr genau berechnet. Das

* Es sind in dieser Abhandlung die Formeln und Benennungen Gerhardt's beibehalten. Ihre Bedeutung ergiebt sich aus der am Schlusse gegebenen Vergleichung mit den üblichen dualistischen Formeln. D. Red.

Aequinitrat erhält man in sechsseitigen Tafeln oder in Rhomboëdern, wenn man Quecksilber oder ein basisch salpetersaures Salz in einem Ueberschusse von verdünnter Salpetersäure auflöst. Ein saures Salz erhält man nicht, auch selbst dann nicht, wenn man einen grossen Ueberschuss von Salpetersäure anwendet. Die basischen Salze entstehen durch Einwirkung von Wasser auf das Aequinitrat. Das basische Salz, dessen Zusammensetzung weiter oben schon angegeben ist, erhält man, indem man Krystalle des Aequinitrates in Wasser vertheilt und zum Sieden erhitzt; es scheidet sich nachher, wenn die Flüssigkeit erkaltet, aus. Behandelt man das Salz mit einer grösseren Menge Wasser, so erhält man ein gelbes unlösliches basisches Salz, was sich endlich schwärzt und in Quecksilberoxydul oder in Quecksilber und Quecksilberoxyd verwandelt. Dieses salpetersaure Oxydulsalz scheint das dem von Millon analysirten weissen Oxydsalze NO_5 (Hg), O (Hg_3) correspondirende Salz zu sein. Das gelbe oder orangefarbene basisch salpetersaure Salz von Kane existirt nicht, es ist weiter nichts als Quecksilberoxyd, dessen Farbe gelb oder orangegelb ausfällt, je nachdem man es durch Wirkung von Wasser oder von Hitze auf das Quecksilberoxydäquinitrat erhielt.

Das basisch salpetersaure Oxydulsalz, dessen Zusammensetzung oben angegeben wurde, correspondirt dagegen dem krystallisirten basisch salpetersauren Quecksilberoxyd von der Formel NO_5 (Hg), O (H Hg). Jenes basische Salz bildet sich auch, wenn man eine Lösung des Aequinitrates in Salpetersäure längere Zeit im Sieden erhält und die verdunstende Säure durch Wasser ersetzt. Hierbei erhält man indessen auch oftmals ein Salz in abgeplatteten geraden Prismen, dessen Zusammensetzung der Verf. bis jetzt noch nicht bestimmt hat.

Das Quecksilberoxyduläquinitrat (*l'équinitrate mercureux*) erleidet durch die Hitze eine sehr merkwürdige Umsetzung, die bis jetzt nicht richtig erklärt ist. Es schmilzt schon unter 100°, und wenn man es bei dieser Temperatur erhält, so lässt es Wasser und salpetrige Dämpfe und Stickoxydgas entweichen, wonach ein gelbes krystallinisches Salz zurückbleibt. Nach Lefort ist dieser Rückstand salpetrigsaures Oxydul, nach Gerhardt aber ist er basisch salpetersaures Oxydoxydul; er entwickelt, mit Schwefelsäure übergossen, nicht Untersalpetersäure, und giebt bei der Behandlung mit Salzsäure ein Gemenge von Quecksilber-Chlorür u. -Chlorid. Es ist dieses offenbar das Salz, das Brooks auf einem anderen Wege erhielt, und dem er die Formel NO_5 (Hg_2), O (Hg_2) gab. Die folgende Gleichung giebt über die Umsetzung, die hier statt findet, Aufschluss: 2 [NO_5 (Hg_2), O (H_2)] = NO_2 + [NO_5 (Hg_2), O (Hg_2)] + 2 O (H_2);
3 NO_2 + O (H_2) = 2 NO_5 H + NO.

Hieraus ergiebt sich, dass die Zusammensetzung der salpetersauren Quecksilbersalze sehr einfach ist oder sich zu einem einzigen Typus von der Formel NO_5 (M) + O M_2 gehörig ansehen lässt. In dem Aequisalze ist OM_2 durch Wasser ersetzt, das im leeren Raume entweicht. **Im basischen Salze ist OM_2 durch ein Oxyd oder auch**

durch ein Oxydhydrat vertreten; bei letzteren Verbindungen kann man daher das Wasser, ohne die Zusammensetzung des Salzes überhaupt aufzulösen, nicht austreiben.

Im Folgenden sind die Formeln der verschiedenen salpetersauren Quecksilbersalze in Gerhardt's und der gewöhnliche Bezeichnungsweise gegeben. In Gerhardt's Formeln ist hier NO_3 (d), O (M_2) = NO_4 (M_1), ferner Hg_2 (*Mercurosum*) = $Hg\alpha$ gesetzt.

	Unitäre Formeln.	Dualistische Formeln.
Equinitrate mercureux	NO_4 ($Hg \alpha H_2$)	NO_5, $Hg_2O + 2 HO$
Equinitrate mercurique	NO_4 ($Hg H_2$)	NO_5, $HgO + 2 HO$
Sous-nitrate bimercureux	NO_4 ($Hg \alpha_2 H$)	NO_5, $2 Hg_2O + HO$
Sous-nitrate bimercurique	NO_4 ($Hg_2 H$)	NO_5, $2 HgO + HO$
Sous-nitrate trimercureux	NO_4 ($Hg \alpha_3$)	NO_5, $3 Hg_2O$
Sous-nitrate trimercurique	NO_4 (Hg_3)	NO_5, $3 HgO$
Sous-nitrate trimercuroso mercurique	NO_4 ($Hg \alpha Hg_2$)	NO_5, $Hg_2O + HgO$.

(*Compt. rend. T. XXVI. p.* 432—434.)

Ueber das Verhalten der festen Kohlensäure zu den Basen, von Wm. F. Channing.

Der Verf. hat schon im Jahre 1844 eine kurze Notiz über die Entwickelung der Wärme beim Zusammentreffen von fester Kohlensäure mit verschiedenen Basen geben, worüber in Folgendem Näheres mitgetheilt wird.

Die feste Säure wurde bei den Versuchen meistens mit Basen in trocknem Zustande zusammengebracht. Die Art und Weise, wie die Versuche angestellt wurden, liessen indessen keine Bestimmung der Wärmemengen, welche sich beim Zusammenbringen verschiedener Basen mit der Säure entwickelten, zu; die Intensität der entwickelten Wärme wurde nur nach ihrem Vermögen gewisse Substanzen zum Schmelzen, Glühen oder zur Entzündung zu bringen abgeschätzt.

1) Man legte ein kleines Stück fester Kohlensäure auf Baumwolle und zerkleinerte es so gut als möglich. Hierauf wurde es mit gepulvertem Kalihydrat überstreut und mit etwas Schiessbaumwolle bedeckt. Das Ganze wurde mit Baumwolle umgeben und mit einem Spatel etwas zusammengedrückt. Bei der Berührung des Kalihydrates mit der Kohlensäure entwickelte sich augenblicklich so viel Wärme, dass die Schiessbaumwolle explodirte.

2) Natronhydrat verhielt sich ebenso zu Kohlensäure wie Kalihydrat; man konnte keine Verschiedenheit in der Intensität der entwickelten Wärmemengen wahrnehmen. Beide Hydrate erzeugen aber weniger Hitze, wenn sie mehr Wasser, als einem Atom entspricht, enthalten. Die kohlensauren Alkalien entwickeln eine nur geringe Menge Wärme.

3) Trocknes Ammoniak schien sich mit fester Kohlensäure nicht zu erhitzen. Bei dem Versuche wurde feste Kohlensäure, in Schiessbaumwolle eingewickelt, in ein Glasrohr gebracht, durch welches man einen Strom von trocknem Ammoniakgas streichen liess. Als aber gegen Ende des Versuchs das Gas etwas feucht zur Kohlensäure gelangte, trat eine geringe Erwärmung ein, und man fand nachher in der Baumwolle statt der Kohlensäure ein Stück kohlensaures Ammoniak.

4) Die alkalischen Erden gaben weniger merkliche Erwärmungserscheinungen als die Alkalien. Wasserfreier Kalk erzeugte bei der Berührung mit fester Kohlensäure keine wahrnehmbare Erwärmung. Man löschte denselben darauf mit einigen Tropfen Wasser und unterwarf das Kalkhydrat demselben Versuche. Es entstand nun eine lebhafte Erhitzung, die aber geringer war als die durch Kali und Natron mit Kohlensäure erzeugte; sie reichte nicht hin, die Schiesswolle zu entzünden. Ein Stück Zinnfolie, in das man Kalkhydrat mit fester Kohlensäure gemengt eingewickelt hatte, erwärmte sich aber beim Zusammendrücken so weit, dass sich auf der Aussenseite Phosphor entzündete. Wasserfreier Baryt und Strontian, sowie wasserfreie Talkerde, gaben ebenfalls keine Reaction mit fester Kohlensäure; die Hydrate entwickelten weniger Wärme als Kalkhydrat.

5) Die wasserfreien Oxyde von Blei, Zink, Kupfer gaben, auf dieselbe Weise behandelt wie die vorigen Oxyde, keine Reaction. Die Hydrate derselben liessen nur zweifelhafte Wärmeentwickelung erkennen.

6) Essigsaures Bleioxyd wasserhaltig, ein Salz, das leicht durch die Kohlensäure zerlegt wird, entwickelte keine Wärme beim Zusammenbringen mit fester Kohlensäure.

Die Hitze, welche sich beim Zusammenbringen von fester Kohlensäure mit Kalihydrat entwickelt, mag etwa die Temperatur erreichen, bei der das Zinn schmilzt. Wenn man Kalihydrat mit fester Kohlensäure zusammen in Zinnfolie einwickelte und presste, so schmolz die Zinnfolie zwar nicht wirklich, aber ein Holzstäbchen, das man auf das Zinn drückte, fing an zu verkohlen und ein Wassertropfen, den man darauf fallen liess, verdampfte bald.

Die Reaction der festen Kohlensäure auf flüssige Körper hat mit der auf feste Körper in mancher Beziehung Aehnlichkeit. Wenn man sie in Wasser bringt, so verbindet sie sich auch damit, aber die grosse Menge des sich entwickelnden Gases verhindert die vollständige Berührung aller festen Theile der Kohlensäure mit der Flüssigkeit. Aus diesem Grunde sinkt die Temperatur des Wassers auch nur um wenige Grade, statt dass es augenblicklich frieren sollte. Hält man ein Thermometer in das aufsteigende Gas, so zeigt dieses eine etwas höhere Temperatur als die umgebende Luft. Der Verf. schreibt diese Temperaturerhöhung der durch die Verbindung der Kohlensäure mit Wasser entstehenden Wärme zu.

Wenn man feste Kohlensäure mit Alkohol oder Aether mischt,

wie es bekanntlich bei deren Anwendung als Kälte erzeugendes Mittel geschieht, so nimmt das Gemisch einen halbflüssigen Zustand an, wobei wahrscheinlich keine Verbindung der Substanzen eintritt. Setzt man zu einem solchen Gemische aber Kalihydrat, das man in einem Mörser dazu mischt, so steigt die Temperatur des Gemisches mit Aether auf fast 5°, und die des Gemisches mit Weingeist noch höher. (*Sillim. american. Journ. Vol. V. p.* 184—187.)

Ueber Silber-Kupferlegirungen, von C. Karmarsch.

Karmarsch hat eine höchst werthvolle Untersuchung über die Legirungen des Silbers mit Kupfer angestellt, aus welcher sich folgende, sowohl in technischer als wissenschaftlicher Beziehung wichtige Schlüsse ergeben. 1) Das spec. Gewicht der Legirungen des Silbers mit dem Kupfer kann unmittelbar zur Bestimmung des Feingehaltes an Silber benutzt werden, wenn die legirte Masse durch Prägen, Walzen etc. gleichmässig durchgearbeitet ist. 2) Man findet aus dem bei einer Legirung genommenen spec. Gewichte, das auf drei Decimalstellen berechnet ist, den Feingehalt, wenn man von dem spec. Gew. die Zahl 8,814 abzieht, an den hierdurch erhaltenen Rest zwei Nullen anhängt, und diese letztere Zahl durch 579 dividirt. Der Quotient ist der Feingehalt in Gränen. Ist also x der gesuchte Feingehalt, und S das spec. Gew. einer Silber-Kupferlegirung, so ist $x = \frac{(S - 8,814) \times 100}{579}$. 3) Eine Legirung wird nach dem Auswalzen durch darauf folgendes Prägen um so dichter, je grösser ihr Feingehalt ist; während gewalztes Feinsilber durch Prägen noch um 1/8 p. c. seines Rauminhaltes verdichtet wird, beträgt diese Verdichtung bei 9löthigem Silber nur 1/166 p. c. Die anderen Silberlegirungen nehmen in der Reihe nach Verhältniss ihres Feingehaltes, das zugleich das umgekehrte ihrer Härte ist, die Plätze ein, und das Kupfer, an Härte dem $14\frac{1}{2}$löthigen Silber gleich, stellt sich naturgemäss zwischen das 13löthige und feine Silber. 4) Kupfer und Silber verdichten sich bei ihrer Legirung nicht, sie dehnen sich im Gegentheile aus. Diese Ausdehnung beträgt bei dem 13löthigen Silber 1/3 p. c., bei dem 11löthigen 1/6 p. c., bei dem 9löthigen 1/11 p. c. 5) Beim Aneinanderreiben von aus solchen Legirungen geprägten Münzen, entweder blos aneinander oder mit dazwischen gebrachtem Sand, werden dieselben in dem Maasse, als ihr Feingehalt grösser ist, mehr abgenutzt. Am meisten widerstand solcher Abnutzung das 5löthige Silber, und grössere Münzstücke wurden weniger abgenutzt als kleinere.

Was die Anwendung dieses letzten Punctes auf die Praxis anbetrifft, so ist die Dauerhaftigkeit dabei nicht allein maassgebend. Der Verf. entwickelt ausführlich die Umstände, die alle zu berücksichtigen sind, und gelangt zu dem Resultate, dass für Münzen das

13½löthige Silber (woraus die Conventionsgulden und Speciesthaler geprägt sind) am günstigsten sei.

Was die Puncte 1 und 2 anbetrifft, so ergiebt sich der Vortheil einer solchen Bestimmung durch Ermittelung des spec. Gewiches von selbst. Es ist dazu nichts weiter erforderlich als eine genaue Wage. Stücke von 30—40 Grm. der zu prüfenden Legirungen eignen sich am besten, bei kleinen Stücken fallen die Wägungen leichter ungenau aus. Gegossene, überhaupt wenig bearbeitete und daher ungleichartige Legirungen eignen sich für diese Art der Bestimmung nicht, bei geprägten aber erhält man Resultate, die von denen einer guten Kapellenprobe selten mehr als um 3 Grän abweichen. In Bezug auf die Ableitung der oben angegebenen Formel sei hier nur das Wesentlichste der ihr zu Grunde gelegten Betrachtung bemerkt. Nennt man K das spec. Gew. des Kupfers, und denkt man sich in einer Mark einen Grän = $\frac{1}{288}$ Mark durch Silber ersetzt, so muss sich das spec. Gew. K um so viel erhöhen als der 288. Theil der Differenz zwischen spec. Gewicht des Kupfers und Silbers beträgt. Bezeichnet man eine solche Zunahme mit p, so ist das neue spec. Gew. = K + p. Ersetzt man 2 oder 3 Grän des Kupfers durch Silber, so wird das spec. Gew. = K + 2 p oder K + 3 p etc. Nimmt man daher an, dass allgemein x Grän Kupfer durch Silber ersetzt sein, so erhält man das spec. Gew. der Legirung, das wir mit S bezeichnen wollen, in folgender Form S = K + x p, woraus $x = \frac{S - K}{p}$ folgt, worin x den Feingehalt in Gränen ausdrückt.

Karmarsch hat nun die Werthe von K und p genau bestimmt und zwar K = 8,814 und p = 0,00579. Setzt man diese beiden Zahlen in die letzte Gleichung, so erscheint sie in der oben angegebenen Gestalt.

Die nachfolgende Tabelle enthält eine Reihe von specifischen Gewichten, nebst den diesen angehörigen Feingehalten, deren man sich in der Praxis gewiss oft bedienen kann, um aus dem bestimmten spec. Gew. einer Silber-Kupferlegirung sogleich den Gehalt an Silber zu erfahren.

Berechnung des Feingehaltes aus dem spec. Gewichte:

Feingehalt.			Feingehalt.			Feingehalt.		
Loth.	Grän.	Sp. Gew.	Loth.	Grän.	Sp. Gew.	Loth.	Grän.	Sp. Gew.
3	—	9,127	4	—	9,231	5	—	9,335
3	2	9,183	4	2	9,242	5	2	9,347
3	4	9,150	4	4	9,254	5	4	9,359
3	6	9,161	4	6	9,266	5	6	9,370
3	8	9,173	4	8	9,277	5	8	9,382
3	10	9,185	4	10	9,289	5	10	9,393
3	12	9,196	4	12	9,300	5	12	9,405
3	14	9,208	4	14	9,312	5	14	9,416
3	16	9,219	4	16	9,324	5	16	9,428

Feingehalt. Loth.	Grän.	Sp. Gew.	Feingehalt. Loth.	Grän.	Sp. Gew.	Feingehalt. Loth.	Grän.	Sp. Gew.
6	—	9,439	9	8	9,798	12	16	10,157
6	2	9,451	9	10	9,810	13	—	10,169
6	4	9,463	9	12	9,822	13	2	10,181
6	6	9,474	9	14	9,833	13	4	10,192
6	8	9,486	9	16	9,845	13	6	10,204
6	10	9,497	10	—	9,856	13	8	10,215
6	12	9,509	10	2	9,868	13	10	10,227
6	14	9,520	10	4	9,879	13	12	10,238
6	16	9,532	10	6	9,891	13	14	10,250
7	—	9,544	10	8	9,903	13	16	10,262
7	2	9,555	10	10	9,914	14	—	10,273
7	4	9,567	10	12	9,926	14	2	10,285
7	6	9,578	10	14	9,937	14	4	10,296
7	8	9,590	10	16	9,949	14	6	10,308
7	10	9,602	11	—	9,961	14	8	10,319
7	12	9,613	11	2	9,972	14	10	10,331
7	14	9,625	11	4	9,984	14	12	10,343
7	16	9,636	11	6	9,995	14	14	10,354
8	—	9,648	11	8	10,001	14	16	10.366
8	2	9,659	11	10	10,018	15	—	10,377
8	4	9.671	11	12	10,030	15	2	10,389
8	6	9.683	11	14	10,042	15	4	10,400
8	8	9,694	11	16	10,053	15	6	10,412
8	10	9,706	12	—	10,065	15	8	10,424
8	12	9,717	12	2	10,076	15	10	10,435
8	14	9,729	12	4	10,088	15	12	10,447
8	16	9,740	12	6	10,099	15	14	10,458
9	—	9,752	12	8	10,111	15	16	10,470
9	2	9,764	12	10	10,123	16	—	10,482.
9	4	9,775	12	12	10,134			
9	6	9,787	12	14	10,146			

(*Journ. f. pr. Chem. Bd.* 43. S. 193—202.)

Kleinere Mittheilungen.

Ueber die Anwendung des Talkerdehydrates als Gegengift gegen arsenige Säure. Die Anwendung der Talkerde statt des Eisenoxydhydrates die zuerst von Bussy 1846 empfohlen wurde, macht in jetziger Zeit den Gegenstand vielseitiger Verhandlungen aus. Unter anderen hat Caventou verschiedene Prüfungen der Talkerde in Bezug auf diese Anwendung gemacht. Er fand, dass die arsenigsaure Talkerde in Salmiaklösung reichlicher gelöst wird als das arsenigsaure Eisenoxyd, und zog daraus den Schluss, dass das Eisenoxyd der Talkerde vorzuziehen sei. Bussy hat dagegen eingewandt, dass bei grossem Ueberschuss der Talkerde die arsenigsaure Talkerde nicht von der Salmiaklösung, aus welcher in diesem Falle freies

Ammoniak entwickelt wird, aufgelöst werde und dass das dabei entstehende Talkerdesalz zugleich sehr günstig wirken müsse, indem es Abführung verursacht, während das Eisenoxyd Ammoniaksalze nicht zersetzt. CAVENTOU erwiedert dagegen, eben dieser Umstand, dass das Talkerdehydrat den Salmiak, der sich in den Flüssigkeiten des Darmkanals findet, zersetzt, müsse eher zum Nachtheile gereichen, indem das freie Ammoniak reizend auf die schon angegriffenen Schleimhäute wirkt. Gerade in dieser Hinsicht sei die Wirkung des Eisenoxydhydrates, das den Salmiak nicht zersetzt, günstiger. CAVENTOU findet durchaus keinen Grund, aus dem man Ursache hätte, die Talkerde dem Eisenoxydhydrate vorzuziehen, dahingegen hält er es für sehr rathsam in Ermangelung des letzteren Talkerde anzuwenden. (*Journ. de Chim. méd. 3 Sér. T. IV. p.* 15—20.)

Wir haben schon S. 224 d. Jahrg. einen Bericht von GOBLEY mitgetheilt, dem zufolge das Talkerdehydrat der gebrannten Talkerde, die BUSSY anwandte, vorzuziehen sei.

CADET DE GASSICOURT berichtet an dem unten citirten Orte, dass in zwei Fällen von Vergiftung mit arseniger Säure das Talkerdehydrat die besten Dienste that. Das Präparat ist aus der Lösung der schwefelsauren Talkerde mittels Kali zu fällen und nach dem Auswaschen unter Wasser in Breiform aufzubewahren. In dem einen Falle wurde eine Frau von 40 Jahren, in dem anderen ein Mann von 23 Jahren durch dieses Gegengift gerettet. (*Journ. de Pharm. et de Chim.* 3 *Sér. T. XIII. p.* 176—180.)

Ueber Anilin-Platinverbindungen, von RAEWSKY. Das Anilin, was sich dem Ammoniak überhaupt so ähnlich verhält, bildet mit dem Platin eine Reihe von Salzen, welche den von MAGNUS und von REISET entdeckten Verbindungen ähnliche enthält. So existirt 1) ein violettes Salz, das dem grünen Salze von MAGNUS, wenn man statt des darin enthaltenen Ammoniaks Anilin setzt, ganz gleichartig ist.

Das Salz von MAGNUS ist = $Pt\ Cl\ N\ H_3$

die entsprechende Anilinverbindung = $Pt\ Cl\ C_{12}\ H_7\ N$.

Ebenso wie es von dem grünen Salze isomere Verbindungen giebt, so findet man deren auch bei diesem Anilinsalze. 2) Ein rosenfarbenes Salz, das der folgenden, von REISET entdeckten Platinverbindung entspricht.

Platinchlorür Ammoniak $Pt\ Cl,\ 2\ NH_3$.

Entspr. Anilinverbindung $Pt\ Cl,\ 2\ C_{12}\ H_7 N$.

3) Noch ein Salz, von granatrother Farbe, das man als das salzsaure Salz der oben unter 1) angeführten violetten Verbindung ansehen kann; es hat nämlich die Formel $Pt\ Cl\ C_{12}\ H_7 N + H\ Cl$. Auch diese Verbindung stellt sich hinsichtlich ihrer Farbe und Krystallform in vielfachen Isomerien dar. (*Comptes rend. T. XXVI. p.* 424.)

Anwendung des Gerbstoffs bei der Fabrication des Runkelrübenzuckers. Bei der Gewinnung des Zuckers aus der Runkelrübe kommt es vorzugsweise darauf an, die Gährung, die den krystallisirbaren Zucker in nicht krystallisirbaren überführt, zu verhüten. Diese Gährung tritt sogleich ein, wenn die Runkelrübe zerrieben wird. Der Gerbstoff verhütet diese Gährung, er verbindet sich während der Läuterung mit dem Kalk zu einer Substanz, welche die Klärung des Saftes sehr befördert. Gerbsäure und Gallussäure bewähren sich auch beim Klären der Melassen, die man wieder verkochen will, und sind den Säuren hierbei vorzuziehen; sie vermindern die Klebrigkeit und geben ihnen Klarheit. (*Archiv. d. Pharm.* 2 *R. Bd. LIII. S.* 75.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**



Pharmaceutisches Central Blatt.

14. Juni 1848. № 26.

Redaction: Dr. W. Knop.

Ueber salpetrigsaure Salze, von N. W. Fischer.

Salpetrigsaures Kali. Bei der Darstellung dieses Salzes durch Erhitzen von Salpeter behält dasselbe immer einen Rückhalt von salpetersaurem Kali, während es zugleich durch eine gewisse Menge freies Alkali verunreinigt wird. Man kann es auf folgende Weise von beiden reinigen. Man löst die hinreichend ausgeglühte Salzmasse in kochendem Wasser und stellt die Lösung 24 Stunden bei Seite, worauf man sie vom auskrystallisirten Salpeter abgiesst. Das darin enthaltene freie Kali sättigt man mit Essig und giesst dann das doppelte Volum Weingeist dazu. Nach einigen Stunden scheidet sich dann noch krystallisirter Salpeter aus, und es trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, die obere ist eine Lösung von essigsaurem Kali in Weingeist, die untere enthält das salpetrigsaure Kali in wässriger Lösung, aus der sich, wenn man sie mittels Schwefelsäure unter der Glocke trocknet, das Salz in Krystallen von undeutlicher Form, die schnell zerfliessen, ausscheidet.

Salpetrigsaures Natron bildet sich beim Erhitzen des salpetersauren Natrons leichter als das Kalisalz, enthält aber, weil sich das salpetersaure Natron überhaupt leichter zersetzt als das salpetersaure Kali, mehr freies Alkali beimengt. Man behandelt es wie das Kalisalz. Hier trennt sich die weingeistige Flüssigkeit nicht in zwei Schichten, und es bleibt in dem wässrigen Weingeiste neben dem salpetrigsauren Salze auch noch etwas essigsaures und salpetersau-

res aufgelöst. Man dampft daher die weingeistige Lösung zur Trockne, und setzt die Salzmasse der Luft aus, wobei das salpetrigsaure Natron zerfliesst und abgegossen wird. Ueber Schwefelsäure gebracht, scheidet sich das Salz aus seiner Lauge krystallinisch aus. Es unterscheidet sich vom Kalisalze besonders dadurch, dass es in Weingeist löslich ist.

Salpetrigsaurer Baryt. Man löst den geglühten salpetersauren Baryt in Wasser, leitet Kohlensäure in die Lösung, um den freien Baryt abzuscheiden, dampft die abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne und löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser. Hierauf setzt man die doppelte Menge Weingeist dazu, wodurch der grösste Theil des salpetersauren Baryts abgeschieden wird; der Rest krystallisirt nach gelindem Abdampfen noch aus dem wässrigen Weingeiste aus. Man erhält das Salz in zwei Formen, 1) als sechsseitige reguläre und 2) als isoklinische 2- und 2gliedrige Prismen von 71¾° mit der Basis. Das Salz ist vollkommen luftbeständig, im Wasser leicht und auch im Weingeiste löslich.

Salpetrigsaurer Strontian wird ebenso, wie das vorhin beschriebene Barytsalz erhalten, nur muss man, um den Rückhalt von salpetersaurem Salze abzuscheiden, die weingeistige Lösung viel weiter eindampfen. Man erhält das Salz alsdann in feinen Nadeln, die leicht Feuchtigkeit anziehen und zerfliessen.

Salpetrigsaurer Kalk. Dieses Salz kann man nach dem bei den vorigen Salzen beschriebenen Verfahren nicht wohl rein erhalten. Es wurde auf die bekannte Weise mittels salpetrigsauren Silbers dargestellt. Das in siedendem Wasser gelöste Silbersalz fällte man mit Kalkwasser. Die vom ausgefällten Silberoxyde abfiltrirte Flüssigkeit enthält neben dem Kalksalze noch etwas Silbersalz. Dieser Umstand beruht auf der Bildung eines silber- und kalkhaltigen Doppelsalzes. Man behandelt die Flüssigkeit daher mit Schwefelwasserstoff und dann mit Kohlensäure, um das Silber und den überschüssigen Kalk abzuscheiden, worauf man das Filtrat bei gelinder Wärme abdampft. Das Kalksalz krystallisirt prismatisch und zerfliesst an der Luft; es ist in wasserfreiem Weingeiste unlöslich.

Salpetrigsaures Ammoniak hat der Verf. nach dem bekannten Verfahren mittels salpetrigsauren Silbers und Chlorammonium dargestellt. Man wendet dabei zweckmässig etwas weniger Chlorammonium an, als zur vollständigen Fällung des Silbers nöthig ist. Auch hierbei kann durch Doppelsalzbildung ein Rückhalt von Silber in dem durch Krystallisation erhaltenen Salze bleiben, wenn man es nicht mit Hülfe von Schwefelwasserstoff abscheidet.

Salpetrigsaure Talkerde erhält man leicht durch Kochen des Silbersalzes mit gebrannter Talkerde, doch muss die von der überschüssig zugesetzten Talkerde und vom gefällten Silberoxyd abfiltrirte Lösung ebenfalls mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, um einen Rückhalt von Silber abzuscheiden. Ihre Lösung darf nicht in der Wärme abgedampft werden; durch Eintrocknen über Schwefelsäure erhält man sie als blättrige, zerfliessliche, in der Wärme

leicht zersetzbare Salzmasse, die in wasserfreiem Weingeiste unlöslich ist.

Salpetrigsaures Silber, durch Wechselzersetzung mittels der nach Obigem dargestellten salpetrigsauren Alkalien oder alkalischen Erden erhalten, bildet ein Pulver aus haarförmigen Krystallen, die weiss, bei grösserem Volum aber gelb erscheinen. Sie sind Prismen von 59°, mit schiefer Endfläche, wahrscheinlich triklinisch. Bei Ausschluss des Lichtes kann man sie mehrere Zoll lang erhalten, wenn man heiss gesättigte Lösungen freiwillig verdunsten lässt. Es löst sich ziemlich leicht in siedendem Wasser. Da es in kaltem Wasser schwer löslich ist, kann man es auch mit unreinen salpetrigsauren Alkalien darstellen und leicht reinigen.

Die übrigen salpetrigsauren Metalloxyde sind im Allgemeinen krystallisirbar und leicht zersetzbar. Das Zink-, Kadmium-, Blei-, Kupfer- und Kobaltsalz erhält man durch Einwirkung dieser Metalle auf die Lösung des salpetrigsauren Silberoxyds. Zinn, Quecksilber und Antimon reduciren das Silber ohne das entsprechende Salz zu erzeugen. Eisen und Nickel reduciren das Silber aus der Lösung des salpetrigsauren Silbers nicht. Salpetrigsaures Kupferoxyd und Bleioxyd zersetzen sich schon beim Abdampfen ihrer Lösungen, das erstere bildet dabei ein unlösliches basisches Salz, das sich in blauen Schuppen abscheidet.

Fischer erhielt folgende Doppelsalze:

Salpetrigsaures Silberoxydkali durch Vermischen von salpetersaurem Silber mit einem Ueberschusse von salpetrigsaurem Kali. Es entsteht anfangs entweder gar kein, oder ein sich wieder lösender Niederschlag von salpetrigsaurem Silber, und wenn die Lösung concentrirt ist, scheidet sich das Doppelsalz sogleich aus. Gewinnt man das Salz durch Verdunsten verdünnter Lösungen, so darf man die Wärme nicht über 30 – 40° steigern. Es krystallisirt 1) in rhombischen Tafeln von etwa 50° mit der geraden Abstumpfung der spitzen Ecken und mehreren anderen Randflächen, die theils horizontale Prismen, theils rhombische Octaeder sind. In jenem der Prismen ist die Neigung 53°; 2) in Krystallen derselben Art, aber von anderer Ausbildung, indem das Prisma von 53° vorherrscht. Es hat eine gelbliche Farbe, ist luftbeständig, erleidet schon bei gelinder Wärme eine schwache Zersetzung, indem es in Silber- und Kalisalz zerfällt; stärker erhitzt, wird das Silbersalz zersetzt, wobei sich salpetrige Säure entwickelt und metallisches Silber zurückbleibt, zugleich mit dem unzersetzt gebliebenen Kalisalze. Bei Einwirkung des Wassers findet dasselbe wie bei der Wärme statt; es wird nämlich in die beiden Salze zersetzt, aus welchen es besteht, wobei das Wasser das Kalisalz auflöst, das Silbersalz hingegen bis auf eine sehr geringe Menge ungelöst lässt. Daher verliert das Salz beim Uebergiessen mit Wasser seine Durchsichtigkeit und Krystallisation. Aus demselben Grunde kann dieses Salz auch nicht gebildet werden, wenn die Auflösung des salpetersauren Silberoxyds oder des salpetrigsauren Kali's sehr verdünnt angewandt wird. Die übrigen salpe-

trigsauren Alkalien und alkalischen Erden bilden ähnliche Doppelsalze mit dem salpetrigsauren Silber.

Salpetrigsaures Palladiumoxydulkali erhält man durch Vermischen des Palladiumchlorürs oder salpetersauren Oxyduls mit salpetrigsaurem Kali im Ueberschusse. Aus concentrirten Lösungen fällt es als weisses Pulver nieder, beim Abdunsten verdünnter Lösungen erhält man es in gelben Krystallen. Es krystallisirt in drei Formen: 1) In Prismen von $61\frac{1}{2}°$, mit mehreren schiefen Flächen und augitartigen Zuspitzungen, und 2) in rhombischen Tafeln des triklinischen Systems mit mehreren Randflächen. 3) Die bei einem Versuche neben den gelben erhaltenen schönen rothen Krystalle sind sechsseitige Prismen von nicht 60°. — vermuthlich aus dem isoklinischen, rhombischen System, — mit mehreren Endflächen. Die Krystalle 2 und 3 sind luftbeständig, die 1 verwittern an der Luft und werden undurchsichtig.

Das Doppelsalz ist ziemlich leicht in Wasser löslich und wird beim Erhitzen ebenso wie das Silbersalz zersetzt, d. h. das Palladium wird reducirt, salpetrige Säure entwickelt und das salpetrigsaure Kali bleibt unverändert.

Salpetrigsaures Bleioxydkali wird wie die vorigen Doppelsalze erhalten, ist gelb, leicht löslich und krystallisirt monoklinisch in sechsseitigen Prismen.

Salpetrigsaures Nickeloxydkali wird im Wesentlichen wie die vorigen Salze dargestellt, doch ist seine Bereitung misslicher. Wärme, selbst gelinde, muss vermieden werden; es bildet kleine schöne Octaëder von bräunlichrother Farbe, die sich mit grüner Farbe leicht in Wasser lösen.

Salpetrigsaures Kobaltoxydkali fällt beim Vermischen von einer Kobaltlösung mit der vom salpetrigsauren Kali unmittelbar nieder. Es bildet ein gelbes unkrystallinisches Pulver, ist im Wasser ganz unlöslich, erleidet beim Erhitzen dieselbe Zersetzung wie die vorigen, nur mit dem Unterschiede, dass der Rückstand neben salpetrigsaurem Kali das Superoxyd von Kobalt enthält.

Das salpetrigsaure Kali ist daher nicht nur ein sicheres und empfindliches Reagens für Kobalt, indem es in einer Auflösung von $\frac{1}{1000}$ Kobalt sofort und in einer von $\frac{1}{3000}$ nach wenigen Stunden diesen gelben Niederschlag bewirkt, sondern es eignet sich auch, wie eingangs erwähnt worden ist, zur Scheidung des Kobalts von Nickel und wohl von allen anderen Metallen, mit denen es in einer Auflösung enthalten ist, da diese Metalle mit der salpetrigen Säure entweder keine oder eine leichtlösliche Verbindung bilden. Dazu kommt noch, dass dieses Kobaltsalz auch von Säuren und Ammoniak bei mittlerer Temperatur kaum angegriffen wird, wodurch, wenn, um die letzten Spuren Kobalt abzuscheiden, das Filtrat von dem Niederschlage zur Trockne abgedampft worden ist, die in dem Rückstande enthaltenen fremden Metalloxyde, Nickeloxyde etc. leicht davon getrennt werden können. (*Poggend. Ann. Bd. LXXIV. S.* 115—125.)

Ueber die bei der Verbrennung verschiedener Substanzen entwickelte Wärme, von Th. Andrews.

Th. Andrews hat eine Reihe von Bestimmungen der Wärmemengen gemacht, welche bei der Verbindung verschiedener Materien mit Sauerstoff frei werden. Ueber seinen dazu benützten Apparat (der im Original abgebildet ist) sei hier nur bemerkt, dass die gasförmigen Körper mit Sauerstoff, wie bei einem gewöhnlichen Eudiometerversuch, gemengt, und in einem Kupfergefässe von 380 Cub. Cent. Inhalt eingeschlossen, durch einen in dieses Gefäss laufenden Draht entzündet wurden, indem man denselben durch einen zur Zeit hindurchgehenden galvanischen Strom zum Glühen brachte. Die bei der hierdurch bewirkten Verbindung frei werdenden Wärmemengen wurden durch die Methode der Temperaturerhöhung eines gewissen Quantums Wasser, das die Wärme vom Gasbehälter aufnimmt, bestimmt.

Verbrennung von Wasserstoff. Das Wasserstoffgas war zur Reinigung durch mehrere Röhren geleitet, welche der Reihe nach essigsaures Bleioxyd, schwefelsaures Silber und Kalihydrat enthielten. Erst hierauf wurde es über Wasser aufgefangen und gemessen. Die geringe Menge atmosphärischer Luft, die sich bei dieser Behandlung dem Gase beimengen musste, wurde durch einen besonderen Eudiometerversuch ermittelt und das Resultat darnach corrigirt. Vier Versuche ergaben, dass bei der Verbindung von 1 Liter trocknem, bei 0° und 29,92 Zoll (engl.) Barometerstand gemessenem Wasserstoff mit Sauerstoff 3025; 3043; 3052; 3025 Wärmeeinheiten entwickelt werden. Nimmt man aus diesen vier Zahlen das Mittel, so erhält man an Wärmeeinheiten:

Bei der Verbindung von 1 Liter Wasserstoff mit Sauerstoff 3036
Bei der Verbindung von 1 Liter Sauerstoff mit Wasserstoff 6072
Bei der Verbindung von 1 Grm. Sauerstoff mit Wasserstoff 4226
Bei der Verbindung von 1 Grm. Wasserstoff mit Sauerstoff 33808.

Unter Wärmeeinheit ist hier durchgehends dasselbe zu verstehen, was Dulong damit bezeichnet hat, nämlich die Menge Wärme, welche die Temperatur von 1 Grm. Wasser um 1° C. erhöht. Die oben angeführten Resultate bestätigen die Genauigkeit der von Dulong ermittelten Zahlen, welcher 3107 für 1 Liter verbrannten Wasserstoff fand.

Die Wärme, welche bei der Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff frei wird, hat zwei Quellen. Die eine liegt in der chemischen Action, die andere in der Verdichtung des gebildeten Wasserdampfes. Der letztere Wärmezufluss würde nicht stattgefunden haben, wenn man den Versuch bei 100° Temperatur ausgeführt hätte. Nimmt man an, dass der Wasserdampf bei 20° (dies war die Temperatur des Knallgasgemenges vor der Verpuffung) 611 Wärmeeinheiten enthalte, so ist die der chemischen Action allein zukommende Zahl, da die bei dem Versuche gebildete Menge Wasserdampf 1,125 Grm. betrug, worin demnach 687 Wärmeeinheiten enthalten

sein mussten, 1226 — 687 = 3539. Die letztere Zahl drückt somit die wahre Zahl von Wärmeeinheiten aus, die blos durch die Verbindung von 1 Grm. Sauerstoff mit der entsprechenden Menge Wasserstoff frei wird. Nach diesen Betrachtungen kann man auch die anderen oben angegebenen Zahlen corrigiren.

Verbrennung von Kohlenoxydgas. Das Gas wurde aus Oxalsäure mittels Schwefelsäure entwickelt und von der Kohlensäure durch Kali befreit. Bei der Verbrennung wandte man stets einen Ueberschuss von Sauerstoff an. Man fand, dass ein Liter trocknes, bei 0° und 29,92 Zoll (engl.) gemessenes Kohlenoxydgas an Wärmeeinheiten entwickelte: 3063; 3053; 3060; 3051. Hieraus findet man, dass bei der Verbindung

von einem Liter Kohlenoxydgas mit Sauerstoff 3057
von einem Liter Sauerstoff mit Kohlenoxyd 6114
von einem Gramm Sauerstoff mit Kohlenoxyd 4255
von einem Gramm Kohlenoxyd mit Sauerstoff 2431

Wärmeeinheiten entwickelt werden. Dulong fand 3130 für die Verbrennung von 1 Liter Kohlenoxyd.

Verbrennung von Sumpfgas. Das Gas war in einem Sumpfe aufgefangen, es enthielt ungewöhnlich viel Stickstoff und wurde mit einem grossen Ueberschusse von Sauerstoff verbrannt. Man fand für dieses Sumpfgas, wie die vorigen Gase gemessen: 9413; 9431, 9420, und für ein aus essigsaurem Kali entwickeltes 9171 Wärmeeinheiten. Demnach werden bei der Verbindung

von einem Liter Sumpfgas mit Sauerstoff 9420
von einem Liter Sauerstoff mit Sumpfgas 4716
von einem Gramm Sauerstoff mit Sumpfgas 3277
von einem Gramm Sumpfgas mit Sauerstoff 13108

Wärmeeinheiten frei. Wenn man auch hier die oben beim Wasserstoffe des verdichteten Wasserdampfs wegen angebrachte Correction machte, so erhielt man für die Verbrennung von einem Gramm Sauerstoff mit Sumpfgas 2931.

Oelbildendes Gas. Auf gewöhnliche Weise bereitetes ölbildendes Gas enthielt 0,4 p. c. seines Volums Kohlenoxydgas, was schon J. Davy gefunden hat. Es musste daher die bei der Verbrennung dieser Beimischung zukommende Wärme abgerechnet werden. Das Gas wurde mit 4—5 Volum Sauerstoff gemengt und verbrannt. Man fand für 1 Liter ölbildendes Gas die Zahlen: 15056; 14979; 15012, woraus sich ergiebt, dass

ein Liter ölbildendes Gas bei der Verbindung mit Sauerstoff 15016
ein Liter Sauerstoff bei seiner Verbindung mit ölbildendem Gase 5005
ein Gramm Sauerstoff mit ölbildendem Gase 3483
ein Gramm ölbildendes Gas mit Sauerstoff 11942

Wärmeeinheiten entwickelt. Dulong fand 15051 — 15576 für ein Liter verbranntes ölbildendes Gas. Corrigirt man den durch die Verdichtung des Wasserdampfs entstehenden Fehler, so reducirt

sich die Zahl 3483 auf 3252, wonach man die anderen ebenfalls berichtigen kann.

Die folgenden Versuche über die bei der Verbrennung fester und flüssiger Körper entwickelte Wärme sind ebenfalls mit Anwendung der Methode der Erwärmung eines gewissen Quantums Wasser, aber in einem veränderten Apparate angestellt. Die Substanzen ruhten, während der Verbrennung, meistens auf einem Platinschälchen, das in einem kupfernen Gefässe aufgehängt war, welches 4 Liter Inhalt hatte und mit Sauerstoff gefüllt war. In Bezug auf die specielle Einrichtung dieses Apparates müssen wir auch hier auf das Original verweisen. Man entzündete die brennbaren Stoffe durch einen Platindraht, der mittels eines galvanischen Stromes zum Glühen gebracht wurde.

Verbrennung von Holzkohle. Die zum Versuche bestimmte Kohle wurde nach der Methode von Dumas von allen oxydirbaren Stoffen gereinigt, indem man sie zuerst mit Königswasser auskochte und dann einige Stunden lang in einem Strome von Chlorgas rothglühend erhielt. Zuletzt erhitzte man sie unter einer Lage von Kohlenpulver bis zum Weissglühen. Die in der Kohle enthaltenen Erden, die, mit einer gewissen Menge Kohle gemengt, nach der Verbrennung zurückbleiben, wog man und zog ihr Gewicht von dem der angewandten Menge Kohle ab. Letztere wurde feingepulvert angewandt und erst nach dem Ausglühen und Erkalten in einem geschlossenen und vor der Feuchtigkeit der Luft verwahrten Behälter gewogen. Trotz des grossen Ueberschusses an Sauerstoff fand man bei einigen der angestellten Versuche immer noch Kohlenoxydgas beigemengt. Die durch acht Versuche ermittelten Zahlen sind 7616; 7624; 7667; 7722; 7825; 7760; 7658; 7556. Man findet hieraus für die Verbindung

von einem Gramm Kohle mit Sauerstoff	7678
von einem Gramm Sauerstoff mit Kohle	2879
von einem Liter Sauerstoff mit Kohle	4137

an entwickelten Wärmeeinheiten. Diese Zahlen werden indessen, wenn schon nur um ein Geringes, zu niedrig ausgefallen sein, weil, wie bereits bemerkt ist, etwas Kohle nur bis zum Oxyd verbrannt wurde. Dulong's Versuche sind noch mehr von einander abweichend ausgefallen. Seine für die Verbindung von einem Liter Sauerstoff gefundenen Zahlen variiren von 3770—4004, was gewiss ebenfalls auf der Bildung von Kohlenoxyd beruht. Das Mittel aus jenen beiden Zahlen liefert für die Verbrennung von 1 Grm. Kohle 7288 Einheiten. Despretz fand dafür 7912. Das jetzt vom Verf. für die Verbindung von 1 Grm. Kohle mit Sauerstoff erhaltene Resultat stimmt auffallend genau mit dem von Lavoisier überein. Derselbe fand, dass bei der Verbrennung von 1 Pfd. Kohle so viel Wärme frei wurde als zum Schmelzen von 96,5 Pfd. Eis erforderlich ist. Nimmt man die latente Wärme des Wassers, sowie sie in neuerer Zeit von Provostaye und Desains bestimmt ist, = 79°, so ergeben sich daraus 7624 Wärmeeinheiten; der Verf. fand, wie oben angege-

hen, 7678. Die von Dalton und Crawford erhaltenen Resultate sind sämmtlich sehr fehlerhaft.

Verbrennung von Schwefel. Der Schwefel wurde in Form von Schwefelblumen angewandt. Er wurde gut ausgewaschen. Was er an festen Beimengungen nach der Verbrennung als Rückstand hinterliess, wog man nach Beendigung des Versuchs und zog es vom Gewichte des angewandten Schwefels ab. Unter dem Verbrennungsproducte fand man eine geringe Menge Schwefelsäure, woher die gefundenen Zahlen um ein Geringes zu hoch ausgefallen sein müssen. Die Resultate von 4 Versuchen sind: 2338; 2300; 2287; 2302. Man findet hieraus für

die Verbrennung von einem Gramm Schwefel 2307
die Verbindung von einem Grm. Sauerstoff m. Schwefel 2307
von einem Liter Sauerstoff mit Schwefel 3315.

Dulong's Resultate liegen zwischen 2452 u. 2719 Einheiten für die Verbrennung von 1 Grm. Schwefel.

Verbrennung von Alkohol. Man wandte vollkommen reinen Alkohol, dessen spec. Gew. bei 15° = 0,7959 war, an, den man unmittelbar vor dem Versuche mehrmals über Kalk rectificirte. Es machte besondere Schwierigkeiten den Weingeist zu entzünden, ohne dass eine merkliche Menge desselben verdunstete. Vier Versuche ergaben 6883; 6753; 6821; 6946 Wärmeeinheiten. Man findet hieraus, dass sich bei der Verbindung

von einem Gramm Weingeist mit Sauerstoff 6850
von einem Gramm Sauerstoff mit Weingeist 3282
von einem Liter Sauerstoff mit Weingeist 4716

Wärmeeinheiten entwickeln. Dulong fand in zwei Versuchen über die Verbrennung von Alkoholdampf, dass 1 Liter Alkoholdampf bei seiner Verbindung mit Sauerstoff 14310 und 14441 Einheiten entwickle. Die aus des Verf. Versuchen abgeleitete entsprechende Zahl ist 14156.

Verbrennung von Phosphor. Man verbrannte den Phosphor auf einem Schälchen von Meissner Porcellan, das man statt des von Platin in den Apparat gebracht hatte. Die Resultate von drei Versuchen sind 5788; 5764; 5688. Hieraus ergiebt sich für die Verbindung

von einem Gramm Phosphor mit Sauerstoff 5747
von einem Gramm Sauerstoff mit Phosphor 4509
von einem Liter Sauerstoff mit Phosphor 6479.

Verbrennung von Zink. Das zum Versuche angewandte Zink war sorgfältig destillirtes des besten käuflichen. Dennoch enthält es 0,0005 Blei, welche Menge indessen keinen Einfluss auf das Resultat ausüben konnte. Um die Umhüllung des Zinks vom Oxyd zu vermeiden, vertheilte man feine Späne desselben zwischen Quarzstückchen. Die Entzündung auf dem oben angegebenen Wege leitete man durch Hinzufügung von 0,008 Grm. Phosphor bei jedem Versuche ein. Die dieser Menge Phosphor zukommende Wärme zog man nachher vom Resultate ab.

Bei diesem Metalle war es unmöglich, das Gewicht des gebildeten Oxyds, sowie das des unverbrannten Metalls zu bestimmen. Letzteres legirte sich mit dem Platin, auf dem es verbrannt wurde, weshalb man in das Schälchen ein dünnes Blättchen Platin legte, um das Schälchen zu schützen. Unter solchen Umständen blieb daher nichts weiter übrig, als den verbrauchten Sauerstoff zu bestimmen, was in der Weise geschah, dass man, nachdem die Temperaturzunahme beobachtet war, ermittelte, wie viel Sauerstoff bei dem Versuche verschwunden war. Es wurden in drei Versuchen an entwickelten Wärmeeinheiten gefunden: 7717; 7728; 7684. Hieraus ergiebt sich, dass bei der Verbindung von

einem Gramm Zink mit Sauerstoff	1301
einem Gramm Sauerstoff mit Zink	5366
einem Liter Sauerstoff mit Zink	7710

Wärmeeinheiten entwickelt werden. Dulong fand 7378 — 7753 für ein Liter Sauerstoff, der sich mit Zink verbindet.

Verbrennung von Eisen. Der Versuch mit diesem Metalle wurde auf dieselbe Weise wie der vorige angestellt, nur mit dem Unterschiede, dass man das Metallpulver nicht erst mit Quarz mengte. Die Entzündung bewirkte man durch 0,001 Grm. Phosphor. Man fand für die während der Verbindung entwickelte Wärme bei

einem Gramm Sauerstoff mit Eisen	4134
einem Liter Sauerstoff mit Eisen	5940.

Verbrennung von Zinn. Bei diesem und den folgenden Metallen bestimmte man das Quantum an verbrauchtem Sauerstoffe durch Wägung des Rückstandes nach der Verbrennung. Das Zinn war mit der Hälfte seines Gewichtes gepulvertem und frisch ausgeglühtem Quarz gemengt, worauf man das Gewicht der Mischung vor und nach dem Versuche bestimmte. Um das Zinn zu entzünden brachte man 0,001 Gramm Phosphor mit dazu, welche Phosphormenge fast 6 Wärmeeinheiten erzeugt; da aber ein Theil des Phosphors mit dem Zinn in eine Verbindung eingeht, so wurde etwas weniger (4 Einheiten) hierauf gerechnet. Bei der Verbrennung von Zinn gelang es zwar, das Metall auch ohne Phosphor zu entzünden, allein es ging der Process mit Anwendung von Phosphor viel sicherer von Statten. Man fand, dass sich bei der Verbindung von

einem Gramm Sauerstoff mit Zinn	4230
einem Liter Sauerstoff mit Zinn	6078

Wärmeeinheiten entwickelten.

Verbrennung von Zinnoxydul. Das Zinnoxydul war nach Fremy's Methode durch Kochen von Oxydulhydrat mit verdünnter Kalilauge bereitet. Hierauf wurde es bei angehender Rothglühhitze in einem Kohlensäurestrome getrocknet. Man fand in drei Versuchen: 4353; 4328; 4364. Es ergiebt sich hieraus, dass bei der Verbindung von

einem Gramm Sauerstoff mit Zinnoxydul	4349
einem Gramm Zinnoxydul mit Sauerstoff	521
einem Liter Sauerstoff mit Zinnoxydul	6249

Wärmeeinheiten entwickelt werden.

Verbrennung von Kupfer. Das zum Versuche angewandte Kupfer war durch Reduction von reinem Oxyd mittels Wasserstoff erhalten. Man fand bei der Verbrennung dieses Metalls in drei Versuchen: 2427; 2393; 2362, oder bei der Verbindung von

einem Gramm Sauerstoff mit Kupfer 2394
einem Liter Sauerstoff mit Kupfer 3440.

Verbrennung von Kupferoxydul. Das Kupferoxydul war durch Kochen einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Traubenzucker und Kali dargestellt. Das erhaltene Oxydul wurde zuerst unter 100° und später in einem Strome trockner Kohlensäure bei angehender Rothglühhitze getrocknet. Es wurde im Allgemeinen wie die vorigen Körper verbrannt, doch stimmten die erhaltenen Resultate nicht gut mit einander; die Verbrennung ging so langsam, dass man fast eine halbe Stunde zu jedem Versuche brauchte. Man fand die Zahlen: 2243; 2275; 2347, woraus sich für die Verbindung von

einem Gramm Sauerstoff mit Kupferoxydul 2288
einem Gramm Kupferoxydul mit Sauerstoff 259
einem Liter Sauerstoff mit Kupferoxydul 3288

entwickelter Wärmeeinheiten ergaben.

Die letzten vier Resultate der Versuche sind für den von Dulong aufgestellten Satz günstig, dass die Quantitäten Wärme, die ein Metall und sein Oxyd entwickelt, einander gleich sind, wenn man von gleichen Quantitäten verbrauchten Sauerstoffs ausgeht. So findet man oben bei der Verbindung von

einem Gramm Sauerstoff mit Zinn 4230
einem Gramm Sauerstoff mit Zinnoxydul 4349
einem Gramm Sauerstoff mit Kupfer 2394
einem Gramm Sauerstoff mit Kupferoxydul 2288.

Was die hier ersichtliche grosse Differenz zwischen Kupfer und Kupferoxydul anbetrifft, so ist es sehr wohl möglich, dass sie von der Ungenauigkeit des Versuchs herrührt.

Bei den gasförmigen Körpern findet man unter den angeführten Versuchen, dass die von einem Volum Wasserstoff bei der Verbrennung entwickelte Wärmemenge (3036) der von einem gleichen Volum Kohlenoxyd entwickelten (3057) gleich ist, doch ist diese Uebereinstimmung wohl nur scheinbar, und würde verschwinden, wenn man den Versuch unter solchen Umständen angestellt hätte, dass man alle Producte gasförmig erhielte. Wenn man die dem Wasserdampfe zukommende latente Wärme von der bei der Verbrennung des Wasserstoffs entwickelten abzieht, so erhält man in der That nur 2540, eine Zahl, die sehr von der oben angeführten abweicht.

Man hat aus Dulong's Versuchen gefolgert, dass die bei der Verbrennung eines zusammengesetzten gasförmigen Körpers entwickelte Wärme gleich sei der Summe der Wärmemengen, die seine Bestandtheile für sich entwickeln würden. Dies Princip führt aber zu der sehr unwahrscheinlichen Folgerung, dass die Trennung der Elemente bei einem Gase von gar keiner Wärmeaction begleitet sei. Ob die-

ser Satz aber gültig ist, folgt weder aus den Versuchen DULONG's, noch aus den vom Verf. angestellten. Denn wenn man versucht, die Wärmemengen für ein Liter Kohlendampf, die sich bei seiner Verbrennung entwickeln, aus den Versuchen mit Sumpfgas und ölbildendem Gase abzuleiten, so kommt man zu sehr verschiedenen Zahlen.

	DULONG.	ANDREWS.
Ein Liter Sumpfgas giebt	9588	9420
Zwei Liter Wasserstoff geben	6212	6072
Demnach müsste 1 Lit. Kohlenstoffdampf geben	3376	3348.
Ein Liter ölbildendes Gas giebt	15338	15014
Zwei Liter Wasserstoff geben	6212	6072
Hiernach müsste 1 Lit. Kohlenstoffdampf geben	4563	4471.

Bei Anwendung jenes Gesetzes findet man daher aus zwei verschiedenen Gasen ganz und gar von einander abweichende Zahlen. (*Phil. Mag. Journ. of Sc.* 3. *Ser. Vol.* 32. *p.* 321—339.)

Ueber das spec. Gewicht des Alkohols von verschiedener Stärke, von G. FOWNES.

Wir haben (S. 345. d. Jahrg.) eine von DRINKWATER berechnete Tabelle für Gemische von absolutem Weingeist mit destillirtem Wasser mitgetheilt. Daselbst ist die Methode, nach welcher DRINKWATER den absoluten Weingeist darstellte, ausführlich beschrieben, und der auf die Entwässerung desselben verwandten Sorgfalt zufolge durfte man dem von ihm gefundenen spec. Gew. seines absoluten Weingeistes = 0,793811 bei 60° F. = 15,55° C. gewiss Vertrauen schenken. Gegenwärtig liefert G. FOWNES, Prof. der Chemie zu London, eine Untersuchung über denselben Gegenstand.

FOWNES hat den Alkohol ebenfalls mit trockner Potasche und dann mit gebranntem Kalke behandelt, und findet für den absoluten Alkohol das spec. Gew. 0,7938 bei 60° F. (= 15,55° C.), was also mit dem von DRINKWATER bestimmten genau übereinstimmt. In einer gläsernen Retorte siedet dieser Weingeist, wenn man Kupferspäne hineingeworfen hat, bei 177° F. = 80,55° C. unter 29,75 Zoll (engl.) Barometerstand. Die Analyse solchen Alkohols gab mit der Rechnung sehr genau übereinstimmende Resultate.

(Für das spec. Gew. des Alkohols bei der Temperatur 15,5° C. haben wir nunmehr drei genau übereinstimmende Bestimmungen. CONNEL fand bei dieser Temperatur gleichfalls 0,7938. S. GMELIN. Handb. 4. Aufl. Organ. Chem. S. 550. D. Red.)

FOWNES hat Alkohol von solchem spec. Gew. mit Wasser in genau abgewogenen Portionen gemischt und die spec. Gewichte der nachfolgenden Tabelle zur Hälfte durch directe Wägungen bestimmt. Für alle in derselben enthaltenen geraden Zahlen der Gewichtsprocente sind die dabei gesetzten spec. Gewichte durch Versuche ermit-

telt, für die dazwischen liegenden ungeraden Procentzahlen sind dieselben interpolirt. Die Temperatur ist für sämmtliche Zahlen der Tabelle 60° F. = 15,55° C. Diese Tabelle ist für den praktischen Gebräuch ungleich günstiger als die von DRINKWATER entworfene, da sie von 0,5 Gewichtsprocenten Alkohol bis zum absoluten Alkohol durch ganze Procente, ohne Bruchtheile, fortläuft." Ohnehin hat DRINKWATER seine Tabelle nur bis zu 10procentigem Alkohol entworfen.

Sp. Gew.	Gew.-Proc. Alkohol.	Sp. Gew.	Gew.-Proc. Alkohol.	Sp. Gew.	Gew.-Proc. Alkohol.
0,9991	0,5	0,9511	34	0,8769	68
0,9981	1	0,9490	35	0,8745	69
0,9965	2	0,9470	36	0,8721	70
0,9947	3	0,9452	37	0,8696	71
0,9930	4	0,9434	38	0,8672	72
0,9914	5	0,9416	39	0,8649	73
0,9898	6	0,9396	40	0,8625	74
0,9884	7	0,9376	41	0,8603	75
0,9869	8	0,9356	42	0,8581	76
0,9855	9	0,9335	43	0,8557	77
0,9841	10	0,9314	44	0,8533	78
0,9828	11	0,9292	45	0,8508	79
0,9815	12	0,9270	46	0,8483	80
0,9802	13	0,9249	47	0,8459	81
0,9789	14	0,9228	48	0,8434	82
0,9778	15	0,9206	49	0,8408	83
0,9766	16	0,9184	50	0,8382	84
0,9753	17	0,9160	51	0,8357	85
0,9741	18	0,9135	52	0,8331	86
0,9728	19	0,9113	53	0,8305	87
0,9716	20	0,9090	54	0,8279	88
0,9704	21	0,9069	55	0,8254	89
0,9691	22	0,9047	56	0,8228	90
0,9678	23	0,9025	57	0,8199	91
0,9665	24	0,9001	58	0,8172	92
0,9652	25	0,8979	59	0,8145	93
0,9638	26	0,8956	60	0,8118	94
0,9623	27	0,8932	61	0,8089	95
0,9609	28	0,8908	62	0,8061	96
0,9593	29	0,8886	63	0,8031	97
0,9578	30	0,8863	64	0,8001	98
0,9560	31	0,8840	65	0,7969	99
0,9544	32	0,8816	66	0,7938	100
0,9528	33	0,8793	67		

(Pharmac. Journ. and transact. Vol. VII. p. 375—376.)

Beiträge zur Kenntniss griechischer und orientalischer Heilmittel, von Landerer in Athen.

Gegen die Folgen der Bisse toller Hunde und anderer wüthender Thiere, auch gegen die Wirkung des Schlangengiftes, soll nach Erfahrungen, welche die Geistlichen in einem Kloster auf der Insel Salamis seit vielen Jahren gemacht haben, eine Mischung aus dem Pulver der frisch getrockneten inneren Rinde, oder eigentlich dem Splinte von *Cynanchum erectum* oder *Marsdenia erecta* und dem Pulver der *Mylabris variabilis*, eines in Griechenland ziemlich häufigen Insektes, sich durchaus bewährt haben. Die Geistlichen daselbst haben dieses Mittel lange Zeit als Geheimmittel behandelt, und Tausende von Fällen aufgezeichnet, in welchen dieses Mittel vollkommen wirksam war. Das Mittel wird zu 20—30 Gran täglich, die in zwei Dosen vertheilt werden, eingenommen, während man die gereinigte Wunde mit Hülfe einer aus Mastix und Styraxbalsam bereiteten Salbe fortwährend eiternd, und die Wirkung des innerlich gegebenen Mittels durch andere schweisstreibende unterhält.

Bei Hämorrhoiden sollen die frischen Feigenblätter, wenn die Hämorrhoidalknoten damit bestrichen werden, als ein altes, schon von Galenus empfohlenes Mittel, sehr wirksam sein, indem die Hämorrhoidalknoten sich öffnen und zum Fliessen kommen.

Die Galle vom Igel, *Erinaceus europaeus*, soll, äusserlich angewandt, specifisch gegen die *Crusta lactea* wirken.

Die *Capparis rupestris*, die sich auf einigen Inseln des Archipels, besonders auf Mylos und Mykone, findet, hat fleischige, saftige Blätter, die, in Essig eingemacht, zur Speise dienen. Diese Blätter sollen antiskrophulöse Wirkungen haben. Man giebt den Saft der Blätter ein, und legt den Brei der zerquetschten Blätter auf Drüsengeschwülste, welche dadurch zertheilt werden.

Die *Picris* oder *Helminthia tuberosa* in Pulverform zu 1—2 Drachmen mit *Conserva rosarum* eingegeben, ist ein vortreffliches wurmtreibendes Mittel.

Salvia Horminum, *Plantago Coronopus*, *Polygonum maritimum* und *Chenopodium viride* giebt man in Griechenland gegen *Nephritis calculosa*, Dysurie und ähnliche Krankheiten.

Die *Justicia triflora* führt in Arabien den Namen Hustenkraut und wird auf eigenthümliche Weise gegen Husten gebraucht. Man füllt nämlich ein grosses Glas mit weiter Oeffnung mit den frischen Blüthen dieser Pflanze an und athmet den wohlriechenden Duft der Pflanze ein. Namentlich bei krampfhaftem Husten, Keuchhusten soll sich diese Einathmungsmethode sehr heilsam beweisen.

Aufgeweichte arabische Seife wendet man bei Hautkrankheiten von Kindern an. Man weicht die Seife in Wasser auf und bestreicht die gereizten Stellen mit dem Seifenleim, wodurch nach einiger Zeit eine Blase gebildet wird, die man öffnet und mit

den zwischen den Händen weich geschlagenen Blättern der *Beta vulgaris* verbindet.

Knoblauch wird in Griechenland ausserordentlich häufig als Heilmittel, namentlich oft im abergläubischen Sinne, gebraucht. Schon die alten Griechen haben grosse Gärten damit bepflanzt, die sie *σκοροδῶντες* nannten, und haben mehre Arten davon unterschieden. Man wendet auch den Hauch der Knoblauchblätter bei chronischen Augenentzündungen an.

Die Asche von Weinrebenschösslingen braucht man in der Gegend von Missolunghi gegen die Aphthen der Kinder. Man verbrennt die getrocknet aufbewahrten Schösslinge und löscht sie mit wenig Wasser ab. Mit diesem Wasser bestreicht man die mit Aphthen befallenen Stellen des Mundes und der Zunge. (Die Wirkung kommt, wie Buchner bemerkt, wohl dem kohlensauren Kali oder Asche zu.)

Tschisma oder Kschisma. Unter diesem Namen kam ein Samen nach Griechenland, dem man prophylaktische Wirkung gegen die ägyptische Augenkrankheit und gegen Dysenterie zuschreibt. Gegen erstere bereitet man daraus eine Salbe durch Vermengung des gepulverten Samens mit Oel; gegen Dysenterie wird der Samen mit Wasser und Reis gekocht und diese Abkochung in grosser Menge getrunken. Der Samen hat Aehnlichkeit mit dem der Hülsen der Senna.

Seidenwurmeier werden auf einigen Inseln des Archipels gegen Dysurie und gegen Steinleiden gebraucht. Man zerquetscht dieselben und bereitet daraus ein Decoct oder Infusum.

Krebsaugen, mit Essig gekocht, werden von vielen Personen in Griechenland gegen Fieber gebraucht. Dieses Mittel soll in Fällen, wo Chinin nicht wirkte, heilsam gewesen sein.

Lilienöl braucht man in Macedonien und einigen anderen Theilen Griechenlands gegen hysterische Zufälle. Man zieht die weisse Lilie dort mit grosser Sorgfalt und taucht ihr Blüthen so lange in reines Oel, bis sie ihren Geruch verloren haben, worauf man sie durch neue ersetzt.

Schildkröteneier sind im Gebrauche zur Bereitung einer sehr wirksamen Salbe gegen Brüche und Geschwülste der Brust. (*Buchn. Rep.* 2. *R. Bd. XLIX. S.* 42—53.)

Kleinere Mittheilungen.

Das Mehl der *Tacca pinnatifida.* Die Wurzel dieser Pflanze, welche sehr häufig auf den Inseln von Cochinchina und Arracan wächst, enthält ein Stärkemehl, was dem Arrow-root gleichkommt oder vorzuziehen ist. Die Eingebornen schälen die Wurzel und zerreiben sie auf Fischhaut, drücken den Brei durch grobes Tuch und trocknen ihn dann an der Sonne. Sie bereiten daraus eine Art Brot oder Kuchen, doch wird der grössere Theil des Productes exportirt.

Kürzlich hat man auf den Gesellschaftsinseln eine Pflanze entdeckt, die ein ähnliches Mehl liefert. Sie ist nach Nuttall ebenfalls eine Tacca, der er den Namen *T. oceanica* gegeben hat. (*Journ. de Chim. méd. T. IV. p.* 64.)

Ueber eine zufällige Färbung von Steinen u. Sand durch Berliner Blau. Seit Kurzem hat man mehrfach die Beobachtung gemacht, dass an Orten, wo man den Kalk, der in Gasfabriken zum Waschen des Leuchtgases gedient hat, ausgestreut hatte, sich späterhin die darüber geworfenen Steine, der Sand etc. durch Berlinerblau, das sich nach einiger Zeit bildete, färbten. So wenig die Thatsache an und für sich Auffallendes hat, da es bekannt ist, dass solcher Kalk Cyanverbindungen enthält, so verdient sie wohl einer kurzen Erwähnung, zumal da sie gegenwärtig an sehr verschiedenen Orten, meistens in den Sandwegen der Gärten, denen man eine Unterlage von solchem Kalk gegeben hatte und von verschiedenen Beobachtern zugleich beobachtet und beschrieben wurde. Sie ist nämlich beobachtet von Girardin zu Deville bei Rouen (*Comptes rend. T. XXVI. p.* 430.) von Redwood zu Rushmere bei Ipswich, von Posset u. Warington in der Nähe von London. (Die drei letzten Fälle sind beschrieben in Bells: *Pharmac. Journ. and transact. vol. VII. p.* 476 — 479.)

Ueber die Nachweisung geringer Mengen von Iod u. Brom, von Chevallier u. Gobley. Man befolgt zuerst die von Henry empfohlene Vorsichtsmaassregel, und setzt zu den zu prüfenden Lösungen eine geringe Menge Kali, damit beim Abdampfen keine Iod- oder Bromwasserstoffsäure entweichen kann. Hierauf dampft man bis fast zur Trockne und zieht den Rückstand mit Weingeist von 85 p. c. aus. Hierin lösen sich die Brom- und Iodverbindungen, z. B. von Mineralwässern, leichter als andere Salze, die man grösseren Theils dadurch schon entfernt. Den Alkoholauszug dampft man wiederum ab und tränkt mit Stärke geleimtes Papier mit der stark concentrirten Flüssigkeit. Die so vorgerichteten Papiere hängt man nachher in Gefässen auf, die Chlorwasser enthalten, worauf die bekannten Reactionen beider Substanzen noch erscheinen, wenn man mit einem oder einigen Litern Flüssigkeiten arbeitet, die ein Zehntausendstel Iod oder Brom enthalten. Die braune Farbe des Broms erscheint indessen auch hierbei nur dann, wenn kein Iod zugegen ist, weil sie sonst durch dessen Farbenreaction verdeckt wird. Sind Iod und Brom beide vorhanden, so kann das Brom nicht vor Entfernung des Iods gefunden werden. Befeuchtung der mit den Salzlaugen getränkten Papiere mit Salpetersäure oder Schwefelsäure statt der Anwendung des Chlorgases ist (wie bekannt) weniger zu empfehlen. (*Journ. de Chim. méd.* 3 *Sér. T. IV. p.* 73 — 76.)

Trennung des Chinins vom Cinchonin, nach O. Henry. Der Verf. findet es vortheilhaft, das Gemenge der Salze beider Basen mit Alkali zu fällen, die gefällten Basen mit Essigsäure zu sättigen und durch Krystallisation das (bekanntlich) schwerer lösliche essigsaure Chinin soweit als möglich durch Abdampfen auskrystallisiren zu lassen, während das in der Mutterlauge befindliche essigsaure Cinchonin nachher wiederum mit Alkali gefällt wird. Diesen Niederschlag soll man dann mit Aether oder verdünntem Weingeiste waschen um den Rest des mitgefällten Chinins zu entfernen. Man kann auf solche Weise aus Gemengen von Cinchonin u. Chinin, die 2 p. c. des ersteren enthalten, diese Menge noch ziemlich genau abgeschieden erhalten. (*Journ. de Pharm. et de Chim.* 3. *Sér. T. XIII. p.* 102 — 105.)

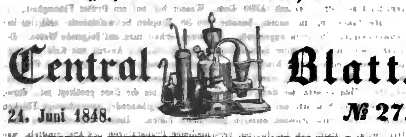
Ueber *Phillyrea latifolia* als Fiebermittel, von Jachelli. Jachelli, Prof. zu Ferrara, hat eine grosse Anzahl Fieberkranke mit der *Phillyrea latifolia* geheilt. Er hat zu diesem Zwecke 1) das Pulver der jungen Blätter und

Zweige in viermaligen Dosen zu 30 Grm., 2) die einfache Abkochung von 30 Grm. zerschnittener Phillyrea mit 1500 Grm. Wasser bis auf ein Drittel Flüssigkeit, 3) dieselbe Abkochung mit einem Zusatze von 30 Tropfen Schwefelsäure und 4) das schwefelsaurem Phillyrin angewandt. Letzteres erhält man auf folgende Weise. Die Pflanze wird mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, der Auszug mit Kalk gesättigt, der dadurch entstandene Niederschlag aus überschüssigem Kalk, Gyps und Phillyrin wird mit Alkohol digerirt, damit ausgekocht und diese Alkohollösung der Base concentrirt. Man versetzt sie dann mit Schwefelsäure, bis die Base gesättigt ist, deren schwefelsaures Salz nachher auskrystallisirt und seideglänzende, amianthartige Flocken darstellt, die einen schwach bitteren Geschmack haben. Dieses schwefelsaure Phillyrin wirkte, unter den angeführten verschiedenen Präparaturen des Arzneimittels, wie sich erwarten liess, am besten. (*Atti dell' Academia medico-chirurgica di Ferrara, et Giornale veneto, de Namias et Fantolli 1847.*) (*Journ. de Chim. méd. 3. Sér. T. IV. p. 93—96.*)

Ueber den nachtheiligen Einfluss der galvanoplastischen Vergoldung, von Chanet. Man hebt es sehr oft als etwas besonders Vortheilhaftes hervor, dass die galvanoplastische Vergoldung nicht den schädlichen Einfluss auf die Gesundheit der Arbeiter ausübe, wie die Quecksilbervergoldung. Dr. Chanet bemerkt, dass durch das fortgesetzte Einathmen der Blausäure, was bei der galvanoplastischen Vergoldung stattfindet, und das Eindringen blausäurehaltiger Flüssigkeiten in Wunden an den Händen, gleichwohl bedeutende Eingriffe in den Gesundheitszustand der Arbeiter bemerklich werden. Die gewöhnlichsten Zufälle beginnen mit nervösem Kopfschmerz, Ohrensausen, Schwindel und Congestionen nach dem Gehirn, worauf Blutflüsse in die Lungen und ins Herz, Palpitation und Athmungsbeschwerden folgen. Den Kranken befällt abwechselnd Schlafsucht und Schlaflosigkeit. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 3. Sér. T. XIII. p. 39.*)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



21. Juni 1848. № 27.

Redaction: Dr. W. Knop.

Quantitative Bestimmung des Harnstoffs, nach R. Bunsen.

Die in Folgendem beschriebene Methode gründet sich auf die Eigenschaft des Harnstoffs, sich in luftdicht verschlossenen Gefässen bei einer höheren Temperatur als 100° zu zersetzen. Bei 120° fängt nämlich der Harnstoff an sich zu zersetzen und bei einer Temperatur von 220—240° ist die Zersetzung nach 3—4 Stunden vollkommen beendet. Vermischt man daher eine Lösung von Harnstoff mit ammoniakalischer Chlorbariumlösung, so hat man nur nöthig, solche Flüssigkeit auf 220—240° zu erhitzen, um einen Niederschlag von kohlensaurem Baryt zu erhalten, dessen Menge der des aufgelösten Harnstoffs äquivalent ist.

Prüfung der Methode. Die nachfolgenden Versuche sind mit Harnstoff angestellt, der sowohl aus Harn wie aus cyansaurem Ammoniak bereitet war. Man vermischte seine Lösung mit einer vollkommen klaren Lösung von Chlorbarium in Aetzammoniak und setzte eine solche in starke Glasröhren eingeschmolzene Flüssigkeit 3 Stunden lang einer Temperatur von 210—240° im Oelbade aus. Man erhielt in 3 Versuchen aus:

I. 0,1458 Grm. Harnstoff 0,4771 Grm. kohlens. Baryt
II. 0,1884 Grm. Harnstoff 0,6183 Grm. kohlens. Baryt
III. 0,2938 Grm. Harnstoff 0,9633 Grm. kohlens. Baryt.

Der mittlere Gehalt von 100 Theilen Harn an Harnstoff beträgt ungefähr drei Theile. Berechnet man die angeführten Resultate auf

drei Theile Harnstoff, so gaben die obigen Versuche I. 2,986, II. 2,994, III. 2,991 Harnstoff wieder.

Bei der grossen Genauigkeit der Resultate kann die Methode daher ohne Weiteres zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn benutzt werden, sobald man sich überzeugt, dass die übrigen im Harn enthaltenen Substanzen keinen Einfluss haben, d. h. keine Kohlensäure entwickeln. Hippursäure und Benzoësäure zeigen bei der Behandlung mit ammoniakalischer Chlorbariumlösung in höherer Temperatur keine Trübung. Die Harnsäure erleidet aber bei solcher Behandlung eine Zersetzung, unter deren Producten sich stets kohlensaures Ammoniak findet, aber selbst kochend gesättigte Lösungen harnsaurer Salze werden durch ammoniakalisches Chlorbarium nach dem Erkalten vollständig gefällt, so dass sich die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit nachher nicht mehr trübt. Filtrirt man daher den mit Ammoniak und Chlorbarium versetzten Harn vor dem Erhitzen vom Niederschlage ab, so kann die Methode auch in Bezug auf den Einfluss der Harnsäure als fehlerfrei betrachtet werden. Zur Prüfung dieses Verhaltens versetzte man eine gesättigte Lösung von harnsaurem Ammoniak mit ammoniakalischem Chlorbarium, liess das Gemisch darauf einige Zeit stehen und benutzte die abfiltrirte Flüssigkeit zur Zersetzung der folgenden Harnstoffmengen. Man erhielt aus:

I. 0,2593 Grm. Harnstoff 0,8380 Grm. kohlens. Baryt
II. 0,2698 Grm. Harnstoff 0,8770 Grm. kohlens. Baryt
III. 0,2463 Grm. Harnstoff 0,7887 Grm. kohlens. Baryt.

Auf drei Theile berechnet wurden demnach wiedererhalten I. 2,948, II. 2,966, III. 2,921.

Um ferner zu prüfen, inwiefern die Gegenwart leicht zersetzbarer thierischer Substanzen von Einfluss sei, wandte man als Lösungsmittel für den Harnstoff den wässrigen Auszug eines Gemisches von Milch, Eiweiss, Blutkuchen, Muskelfaser, Sehnen, Fett, Speichel, Nasenschleim, Harnzucker, Kochsalz, schwefels. Natron u. phosphors. Ammoniak an. Der Auszug wurde mit ammoniakalischem Chlorbarium behandelt, die Flüssigkeit vom Niederschlage abfiltrirt und nun zur Zersetzung der folgenden Mengen Harnstoff benutzt:

I. 0,2066 Grm. Harnstoff, bei 200° C. 2½ Stunde lang erhalten, gaben 0,66640 kohlens. Baryt
II. 0,4247 Grm. Harnstoff gaben 1,3869 Grm. kohlens. Baryt
III. 0,1770 Grm. Harnstoff gaben 0,5692 Grm. kohlens. Baryt
IV. 0,2745 Grm. Harnstoff gaben 0,8908 Grm. kohlens. Baryt.

Bei dem letzten Versuche waren die Verhältnisse der Bestandtheile abgeändert. Die Resultate wiederum auf 3 Theile berechnet sind: I. 2,932, II. 2,980, III. 2,934, IV. 2,961.

Endlich wurde noch die folgende Versuchsreihe mit einer Flüssigkeit als Lösungsmittel für den Harnstoff angestellt, welche ein wässriger Auszug der oben genannten Substanzen mit Leim statt des Harnzuckers war, der man noch einige Tropfen Galle zugesetzt hatte. Man erhielt folgende Resultate:

I. 0,3669 Grm. Harnstoff gaben 1,1581 Grm. kohlens. Baryt
II. 0,5474 Grm. Harnstoff gaben 1,7770 Grm. kohlens. Baryt
III. 0,8655 Grm. Harnstoff gaben 2,1772 Grm. kohlens. Baryt.
Auf drei Theile berechnet erhielt man hiernach: I. 2,879, II. 2,961, III. 2,985 p. c. Harnstoff wieder.

Diesen Versuchen zufolge erlaubt diese Methode eine noch hinreichend genaue Bestimmung des Harnstoffs, wenn auch die gewöhnlichsten thierischen Materien zugegen sind. Erhitzt man den Auszug letzterer mit ammoniakalischem Chlorbarium auf 240 – 250°, so tritt zwar eine Trübung ein, die gefällte Masse aber ist so unbedeutend, dass ihr Gewicht auf das Resultat keinen Einfluss hat; nur hat der kohlens. Baryt aus einer Flüssigkeit, die Harnstoff u. dergl. thierische Materien enthält, stets keine rein weisse Farbe, und brennt sich derselbe beim nachherigen Glühen nicht vollkommen weiss.

Beachtenswerth ist die Form, in der sich der kohlensaure Baryt aus der salmiakhaltigen Flüssigkeit ausscheidet. Derselbe ist nämlich bei der hohen Temperatur, welche man darauf in verschlossenem Raume einwirken lässt, in der Flüssigkeit löslich, und scheidet sich beim Erkalten in oft linienlangen Krystallen aus. Ebenso verhält sich kohlensaurer Baryt, Strontian und Kalk, wenn man sie auf dieselbe Weise behandelt.

In Bezug auf die Anwendung dieser Methode auf Bestimmung von Harnstoff im Harne blieb nun noch übrig, den Einfluss der unter der Benennung Harnextractivstoff zusammengefassten Materien zu ermitteln. Da diese Materien indessen sehr veränderlich sind und möglicherweise kohlensaures Ammoniak unter ihren Zersetzungsproducten enthalten können, so kann man nicht den Weg zur Prüfung einschlagen, der vorhin befolgt wurde, und die Flüssigkeit nach der Abscheidung derselben unmittelbar anwenden. Man verfuhr daher in der Weise, dass man aus zwei Portionen den Harnstoff bestimmte, indem man die eine ohne Weiteres, die andere nach der Fällung des Extractivstoffs durch essigs. Blei behandelte, wobei natürlicherweise alle Umstände, unter denen sich der Harnstoff selbst umwandeln kann, vermieden werden mussten. Zu dem Ende fällte man eine gewogene Menge Harn A mit einer gewogenen Menge ammoniakalischer Chlorbariumlösung B. Aus C Gewichtstheilen dieser von dem Niederschlage abfiltrirten, vor der Verdunstung sorgfältig bewahrten Flüssigkeit, welche in eine starke, etwas festes Chlorbarium enthaltende Glasröhre eingewogen und eingeschmolzen worden, liess sich dann der Harnstoffgehalt des ursprünglichen Harns leicht in Procenten berechnen, wenn man das Gewicht des anfänglichen Barytniederschlags b, und das Gewicht des durch Erhitzen gebildeten kohlensauren Baryts k bestimmt hätte.

Das Gewicht des ursprünglich angewandten Materials A wird nämlich nach Zusatz der Chlorbariumlösung A + B. Dies Gewicht ist zusammengesetzt aus dem Gewichte des gebildeten Niederschlags b, und dem Gewichte der den Harnstoff enthaltenden Flüssigkeit. Der gesammte, ursprünglich in A Harn enthaltene Harnstoff ist daher jetzt in der durch Chlorbarium gefällten Flüssigkeitsmenge A +

B — b enthalten. Findet man in C Gewichtstheilen dieser Flüssigkeit A + B — b eine Gewichtsmenge Harnstoff I, so ist die Menge des in der ursprünglichen Harnmenge A enthaltenen Harnstoffs f (A + B — b). Daraus folgt der Procentgehalt des Harns

an Harnstoff zu $\frac{100\ f\ (A + B - b)}{AC.}$

Hierin ist nur noch die Grösse f zu bestimmen. Da 1 Atom Harnstoff 2 At. kohlensauren Baryt gaben, so erhält man aus der gefundenen Menge des kohlensauren Baryts k die dieser entsprechende Quantität Harnstoff f, wenn man k mit

$$\frac{C_2 + H_4 + N_2 + O_2}{2\ (Ba + C + O_3)} = 0{,}3041$$

multiplicirt. Demnach ergiebt sich der Harnstoffgehalt des Harns in Procenten H aus der Formel:

$$(1)\quad H = \frac{30{,}41\ k\ (A + B - b)}{A\ C.}$$

Um dieselbe Bestimmung nach Entfernung der Extractivstoffe auszuführen, hat man eine andere Portion desselben Harns mit einer ammoniakalischen Bleizuckerlösung zu fällen und die Flüssigkeit unter Vermeidung eines jeden durch Verdunstung möglichen Gewichtsverlustes von dem Niederschlage zu trennen. Ein Theil dieser abfiltrirten Flüssigkeit wird durch eine klare Auflösung von Chlorbarium in verdünntem Schwefelammonium von Blei befreit. Nach Entfernung des gebildeten Schwefelblei's wird ein Theil der Schwefelammonium enthaltenden, vor dem Verdunsten bewahrten Flüssigkeit mit Chlorbarium bei 220—240° C. zersetzt und der ausgeschiedene kohlensaure Baryt bestimmt. Endlich noch hat man die beiden Bleiniederschläge auf gewogenen Filtern zu sammeln und nach dem Auswaschen zu trocknen und zu bestimmen.

Nennt man A′ das Gewicht der angewandten Harnportion, B′ das Gewicht der hinzugesetzten Bleizuckerlösung, und b′ das Gewicht des dabei erzeugten Bleiniederschlags, so ist in der Flüssigkeit A′ + B′ — b′ dieselbe Menge Harnstoff enthalten, wie in A′. Verwendet man C′ Theile dieser Flüssigkeit A′ + B′ — b′, so müssen diese soviel Harnstoff enthalten als in $\frac{A'\ C'}{(A' + B' - b')}$ Theilen des ursprünglichen Harns sich finden, weil $(A' + B' - b') : C' = A' : \frac{A'\ C'}{(A' + B' - b')}$.

Wird dieser Lösung C′ die Gewichtsmenge D Schwefelammonium hinzugefügt, und scheiden sich dabei d Gewichtstheile Schwefelblei ab, so enthält die nun vorhandene Flüssigkeitsmenge C′ + D — d dieselbe Quantität Harnstoff, welche in $\frac{A'\ C'}{(A' + B' - b')}$ Theilen des ur-

sprünglichen Harns enthalten sind. Wendet man endlich von dieser Flüssigkeitsmenge C' + D — d die Quantität E zur Zersetzung mit Chlorbarium an, so enthält diese Quantität E so viel Harnstoff als in $\frac{A' C' E}{(A'+B'-b')(C'+D-d)}$ Gewichtstheilen des ursprünglichen Harns enthalten sind, wie sich aus einer einfachen Proportion ergiebt. Werden aus dieser Quantität E durch Erhitzen mit Chlorbarium in einer verschlossenen Glasröhre k' Gewichtstheile kohlensaurer Baryt erhalten, so ergiebt sich nach einer ähnlichen Betrachtung wie oben der Procentgehalt des Harns an Harnstoff zu

$$\text{(II)} \quad H' = \frac{30{,}41\ k'\ (A' + B' - b')\ (C' + D - d)}{A'\ C'\ E}.$$

Zur Prüfung der mit Anwendung dieser Formeln zu ermittelnden Resultate untersuchte man zwei Portionen desselben Harns. Die erste Portion befreite man vom Extractivstoffe und ermittelte ihren Harnstoffgehalt. Durch Anwendung der Formel II. ergaben sich folgende Bestimmungen:

Gewicht der angewandten Harnmenge	50,5157	= A'
Gewicht der hinzugefügten ammoniakal. Bleilösung	128,568	= B'
Gewicht des entstandenen Niederschlags	6,1071	= b'
Angewandtes Gewicht der mit Bleilösung gefällten Flüssigkeit	56,4128	= C'
Hinzugefügtes Gewicht des chlorbariumhaltigen Schwefelammoniums	9,3285	= D
Gewicht des gefällten Schwefelblei's	1,7052	= d
Angewandtes Gewicht der abfiltrirten ammoniakalischen Lösung	27,3451	= E
Gewicht des erhaltenen kohlensauren Baryts	0,5493	= k'

Substituirt man diese Werthe in die Gleichung (II), so ergeben sich für den Gehalt des Harns an Harnstoff 2,374 p. c.

Die zweite Portion desselben Harns, in welchem der Harnstoff mit Hülfe der Formel (I) ohne vorgängige Entfernung der Extractivstoff zu ermitteln war, gab folgende Elemente:

Gewicht des angewandten Harns	47,766	= A
Gewicht der zugesetzten Chlorbariumlösung	68,005	= B
Gewicht des Barytniederschlags	0,885	= b
Angewandtes Gewicht der abfiltrirten Lösung	18,141	= C
Gewicht des erhaltenen kohlensauren Baryts	0,6068	= k

Bei Wiederholung des Versuchs mit derselben Flüssigkeit, von welcher der Barytniederschlag b abfiltrirt war, wurden noch für 19,0785 = C, 0,6397 = k erhalten.

Beide Versuche berechnet gaben in fast völliger Uebereinstimmung 2,446 und 2,452 p. c. Harnstoff. Derselbe Harn, zuvor von seinen Extractivstoffen befreit, lieferte aber, den obigen Versuchen zufolge, 2,374 p. c. Man kann daher mit Zuversicht schliessen, dass die Gegenwart des Extractivstoffs auf die Methode keinen Einfluss hat, da die Abweichung der erhaltenen Resultate nur gering sind.

Gang der Harnstoffbestimmung im Harne. Nachdem die Nebenumstände, welche auf die vorgeschlagene Methode von Einfluss sein können, im Vorhergehenden besonders erörtert sind, ist der Gang der Harnstoffbestimmung im Harne auf folgende Weise zu nehmen. Man bringt in eine trockne Digerirflasche 50—60 Grm. Harn, giesst den grössten Theil davon in eine andere trockne Digerirflasche, und bestimmt das Gewicht der abgegossenen Menge A durch Zurückwiegen des theilweise entleerten Gefässes. Der auf diese Art abgewogene Harn wird mit einer möglichst concentrirten Chlorbariumlösung, die etwas freies Ammoniak enthält, gefällt, und das Gewicht der zugesetzten Barytlösung B in derselben Weise bestimmt. Sobald sich der Niederschlag nach dem Schütteln der verkorkten Flasche abgesetzt hat, bringt man die darüberstehende Flüssigkeit auf ein gewogenes, nicht benetztes Filter, und lässt durch einen langhalsigen, unten zu einer Spitze ausgezogenen Glastrichter 25 bis 30 Grm. davon in eine starke, unten zugeschmolzene tarirte Glasröhre fliessen, welche gegen 3 Grm. festes, chemisch reines Chlorbarium enthält, und deren Wände oberhalb des Niveaus der eingefüllten Flüssigkeit man vermittelst des langhalsigen Trichters sorgfältig vor einer Benetzung bewahrt. Ist das Gewicht der einfiltrirten Flüssigkeit C durch eine abermalige Wägung der Röhre bestimmt, so schmilzt man dieselbe 1—1½ Zoll oberhalb der Flüssigkeit vor der Glasbläserlampe zu, indem man Sorge trägt, das Glas während des Ausziehens gehörig zu verdicken.

Der Barytniederschlag wird vollständig auf das gewogene Filter gebracht, ausgewaschen und dessen Gewicht b bestimmt. Die zur Metamorphose des Harnstoffs erforderliche Erhitzung dieser luftdicht verschlossenen Röhren geschieht am besten in einem kupfernen, durch eine Lampe erhitzten Oelbade, durch welches zur Aufnahme der zugeschmolzenen Glasröhren an einem Ende verschlossene Kupferröhren laufen. Wendet man Glasröhren von 2,5 Mm. dickem Glase an, deren innerer Durchmesser 15 Mm. nicht übersteigt, so hat man bei einer Temperatur von 220—240° C. keine Explosion zu befürchten, welche ohnehin völlig gefahrlos sein würde, wenn man die Röhrenmündungen oder die Thür des Oelbades von dem Beobachter abkehrt. Nach drei- bis vierstündigem Erhitzen lässt man das Oelbad erkalten, schneidet die Glasröhren durch einen Feilstrich ein und sprengt sie vermittelst einer Sprengkohle ab; um die ausgeschiedenen Krystalle des kohlensauren Baryts auf ein kleines Filter zu sammeln und nach dem Auswaschen mit kohlensäurefreiem Wasser deren Gewicht k zu bestimmen. Wenn die Krystalle, wie es gewöhnlich der Fall ist, an einzelnen Stellen des Glases haften, so entfernt man sie leicht vermittelst eines dicken, unten zu einer kleinen Schaufel ausgeschlagenen Platindrahts. Substituirt man die Werthe der gefundenen Gewichte A, B, C, b, k in die Formel:

$$H = \frac{30,41\ k\ (A + B - b)}{A\ C}$$

so erhält man als H den Harnstoffgehalt des Harns in Procenten.

Was die Fehler anlangt, welche diese Methode mit sich bringt, so ist zu bemerken, dass erstens der kohlensaure Baryt in salmiakhaltigem Wasser nicht völlig unlöslich ist. Je geringer die Menge des zu bestimmenden Harnstoffs ist, desto grösser fällt dieser Fehler aus, der die Ursache einer Verringerung des Resultates ist; allein es ist dieser Fehler immer so klein, dass er die Brauchbarkeit der Methode nicht beeinträchtigt. Bei Anwendung eines Kalksalzes statt des Chlorbariums würde dieser Fehler kleiner ausfallen, da der kohlensaure Kalk nicht so leicht wie der kohlensaure Baryt in salmiakhaltendem Wasser löslich zu sein scheint, doch würde die Anwendung des Kalks andere Uebelstände haben.

Einen zweiten, aber ebenfalls sehr geringen Fehler bedingt die Gegenwart der geringen Menge Kreatin, die der Harn enthält. Ein Versuch zeigte, dass es durch Erhitzen mit ammoniakalischem Chlorbarium in Sarkosin-Salmiak und kohlensauren Baryt zerfällt. Dieser Umstand bedingt nun eine geringe Erhöhung des Barytniederschlags und gleicht daher den vorhin besprochenen Fehler zum Theil aus, so dass er namentlich seiner Geringfügigkeit wegen ebenfalls nicht merklich störend auf die Genauigkeit der Resultate Einfluss hat. Die Methode empfiehlt sich besonders durch ihre schnelle Ausführbarkeit, da von einer Person leicht 8—10 solcher Harnstoffbestimmungen in einem Tage ausgeführt werden können. (*Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. LXV. S.* 375—387.)

Ueber die Constitution der Platincyanüre, von LAURENT*.

Man hat für die Ferrocyanverbindungen bis jetzt drei Theorien aufgestellt. Nach der ersten ist:

Das Ferrocyan-Kalium $C_2 N_2{}^* Fe + 2\ C_2 N_2 K + 3\ H_2{}^*O$

Das Ferrocyan-Kalium-Barium $\begin{cases} C_2 N_2 Fe + 2\ C_2 N_2 K \\ C_2 N_2 Fe + 2\ C_2 N_2 Ba + 6\ H_2 O \end{cases}$

Das Berlinerblau $3\ C_2 N_2 Fe + C_6 N_6 Fe_2 + 9\ H_2 O$.

Nach der zweiten Theorie nimmt man das Ferrocyan als Radical von der Zusammensetzung $C_6 N_6 Fe$ an. Ebenso für die Ferricyanverbindungen das Radical $C_{12} N_{12} Fe_2$, für das Platinocyan das Radical $C_4 N_4 Pt$, und für die Platinicyanverbindungen das Radical $C_{10} N_{10} Pt_2$.

Nach der dritten Theorie nimmt man ein Cyan, ein Bi-, Tri-, Quadri- ... Sex-Cyan an, deren Formeln $C_2 N_2$, $C_4 N_4$, ... $C_{12} N_{12}$ geschrieben werden. Man hat demnach einige dreissig hypothetische Körper und einige Hunderte von willkürlichen und sehr complicirten Gruppirungen derselben, um eine Reihe von Körpern auszu-

---

* Für diese Abhandlung mussten, abweichend von den im Centralbl. eingeführten Aequivalenten, die LAURENT's und dessen Bezeichnungsweise beibehalten werden. C = 75, H = 6,25, N = 87,5, Eisenoxydul = OF_2; Quecksilberoxydul = $O Hg_2$, Platinoxydul = $O Pt_2$, Eisenoxyd = $O f_2$, Quecksilberoxyd = $O hg_2$, Platinoxyd = $O pt_2$, Ammoniak = Am.

drücken, die man alle auf die Formel $C_2 N_2 M_2$ zurückführen kann, worin M die Summe der Aequivalente von 2—3 verschiedenen Metallen ausdrückt. Folgendes diene zur Prüfung dieser Formel.

Alle einfachen Salze enthalten eine Anzahl von Wasseratomen, die die folgende Reihe geben: ½, 1, $^3/_2$, 2, $^5/_2$, 3, 4. 5, 6 . . . 12. In Salzen von mehreren Basen findet man noch höhere Zahlen, wie 20, 30, 40 und noch mehr. Reducirt man diese aber in der Laurent'schen Weise, so fallen sie in die erste einfache Reihe zurück. So geht auch z. B. die Formel der Alaune $3 SO_3, Al_2 O_3 + SO_3 KO + 24 H_2 O$ in die einfache $8 O_4 Al_2 K_1 + 6 H_2 O$ über.

Wenn nun die oben gegebene Formel für die Polycyanüre richtig ist, so müssen: 1) die einfachen Ferrocyanüre die Wasseratome in einem Multiplum von 3 enthalten, und 2) die Ferrocyanüre mit zwei Basen ein Multiplum von 6; 3) die Ferrocyanüre, deren Base dem Eisenoxyd entspricht, ein Multiplum von 9; 4) die Platinocyanüre eine Zahl der vorigen Reihen, und endlich 5) die Platinicyanüre ein Multiplum von 5 als Ausdruck für die Anzahl von Wasseratomen haben, so dass man also, wenn man die üblichen Formeln durch 1 oder 3, 5, 6, 9 dividirt, die so eben für den Wassergehalt aufgestellten Reihen findet. Dieses stimmt aber, bis auf eine Ausnahme, genau mit der Erfahrung überein. Die von Quadrat kürzlich beschriebene Reihen von Platindoppelcyanüren sind den hier aufgestellten Gesetzen durchaus entgegen, und heben sie, wenn seine Formeln richtig sind, auf.

Man kannte bisher nur zwei Reihen von Platincyanürverbindungen: 1) die Gmelin'sche, deren Salze auf 1 Aeq. Platincyanür 1 Aeq. Cyankalium enthalten, und 2) die der Salze von Knop und Schnedermann, deren Zusammensetzung durch 1 Aeq. Platinsesquicyanür und 2 Aeq. eines anderen Metallcyanürs ausgedrückt werden kann.

Nach Quadrat existirt nun noch eine dritte Reihe, die 5 Aeq. Platincyanür auf 6 Aeq. eines anderen Metallcyanürs enthalten soll, so dass man noch ein neues hypothetisches Polycyan $C_{22} N_{22}$, und ein neues entsprechendes Platincyanür $C_{22} N_{22} Pt_5$ annehmen müsste. Keins der Salze von Quadrat enthält weniger als 21, 22, 27, 28, 29 At. Wasser, und er erhielt mit salpeters. Quecksilberoxydul ein Doppelsalz, das auf 1 Aeq. $C_{22} N_{22} Pt_5 H_6$ nicht weniger als 10—12 At. salpeters. Quecksilberoxydul enthielt, was bis jetzt ohne Beispiel ist. Nach Laurent, der einige Analysen von Quadrat wiederholt hat, sind die Formeln von Quadrat nicht richtig, seine Salze sind nichts Anderes als die der Gmelin'schen Reihe. Sein Kaliumplatincyanür hat dieselbe Form wie das Gmelin'sche, das Quecksilberplatincyanür, *Platinocyanure mercurique*, ist nach Laurent $C_2 N_2 Pt Hg$, und ein anderes *Platinocyanure mercureux* ist $C_2 N_2 Pt Hg_2$. Das Doppelsalz von Platincyanür mit salpetersaurem Quecksilberoxydul ist $C_2 N_2 Pt Hg_2 + NO_3 Hg_2 + H_2 O$.

Laurent giebt folgende Uebersicht über die Cyanverbindungen:

Ferrocyanür vom

Wasserstoff	$C_2N_2F_{\frac{2}{3}}$	$H_{\frac{4}{3}}$
Kalium	$C_2N_2F_{\frac{2}{3}}$	$K_{\frac{4}{3}}+H_2O$
Ammonium	$C_2N_2F_{\frac{2}{3}}$	$Am_{\frac{4}{3}}+H_2O$
Natrium	$C_2N_2F_{\frac{2}{3}}$	$Na_{\frac{4}{3}}+H_2O$
Barium	$C_2N_2F_{\frac{2}{3}}$	$Ba_{\frac{4}{3}}+H_2O$
Bar.-Kalium	$C_2N_2F_{\frac{2}{3}}$	$Ba_{\frac{2}{3}}K_{\frac{2}{3}}+H_2O$
Strontium	$C_2N_2F_{\frac{2}{3}}$	$St_{\frac{4}{3}}+5H_2O$
Calcium	$C_2N_2F_{\frac{2}{3}}$	$Ca_{\frac{4}{3}}+4H_2O$
Calc. u. Kalium	$C_2N_2F_{\frac{2}{3}}$	$Ca_{\frac{2}{3}}K_{\frac{2}{3}}+H_2O$
Magnesium	$C_2N_2F_{\frac{2}{3}}$	$Mg_{\frac{4}{3}}+4H_2O$
Magn. u. Kal.	$C_2N_2F_{\frac{2}{3}}$	$Mg_{\frac{2}{3}}K_{\frac{2}{3}}$
Mangan	$C_2N_2F_{\frac{2}{3}}$	$Mn_{\frac{4}{3}}$
Mang. u. Kal.	$C_2N_2F_{\frac{2}{3}}$	$Mn_{\frac{2}{3}}K_{\frac{2}{3}}$
Zink	$C_2N_2F_{\frac{2}{3}}$	$Zn_{\frac{4}{3}}+H_2O$
Blei	$C_2N_2F_{\frac{2}{3}}$	$Pb_{\frac{4}{3}}+H_2O$
Kobalt	$C_2N_2F_{\frac{2}{3}}$	$Co_{\frac{4}{3}}$
Nickel	$C_2N_2F_{\frac{2}{3}}$	$Ni_{\frac{4}{3}}$
Kupfer	$C_2N_2F_{\frac{2}{3}}$	$Cu_{\frac{4}{3}}+3H_2O$
Kupferammon.	$C_2N_2F_{\frac{2}{3}}$	$(CuAm)_{\frac{4}{3}}+xH_2O$
Kupf. u. Kalium	$C_2N_2F_{\frac{2}{3}}$	$Cu_{\frac{2}{3}}K_{\frac{2}{3}}$
Silber	$C_2N_2F_{\frac{2}{3}}$	$Ag_{\frac{4}{3}}$
Eisen (Berl. Blau)	$C_2N_2F_{\frac{2}{3}}$	$f_{\frac{4}{3}}+2H_2O$
Dasselbe amm.	$C_2N_2F_{\frac{2}{3}}$	$(fAm)_{\frac{2}{3}}f_{\frac{2}{3}}+H_2O$
Eisen u. Kalium	$C_2N_2F_{\frac{2}{3}}$	$F_{\frac{2}{3}}K_{\frac{2}{3}}$
" " "	"	$K_{\frac{4}{3}}F$

Ferricyanür vom

Wasserstoff	$C_2N_2f..$	H
Kalium	$C_2N_2f..$	K
Natrium	$C_2N_2f..$	Na
Kal. u. Nat. cub.	$C_2N_2f..$	$K_{\frac{1}{2}}Na_{\frac{1}{2}}$
Dasselbe prism.	$C_2N_2f..$	$K_{\frac{1}{2}}Na_{\frac{1}{2}}+H_2O$
(Turnbull's Blau a)	$C_2N_2f..$	$F+H_2O$
(" " b)	$C_2N_2f..$	$F_{\frac{2}{3}}K_{\frac{1}{3}}+xH_2O$
(Pelouze's Grün)	$C_2N_2f.$	$Ff_{\frac{1}{3}}+H_2O$
Ammonium	$C_2N_2f..$	$Am+H_2O$
Bar. u. Kalium	$C_2N_2f..$	$Ba_{\frac{2}{3}}K_{\frac{1}{3}}+2H_2O$
Calcium	$C_2N_2f..$	$Ca+2H_2O$
Mn.Zn.Pb.CoNiAg	$C_2N_2f..$	M.

Cobalticyanür vom

Wasserstoff	C_2N_2co	H
Kalium	C_2N_2co	K
Natrium	C_2N_2co	Na
Ammonium	C_2N_2co	$Am+\frac{1}{2}H_2O$
Barium b. 100°	C_2N_2co	$Ba+H_2O$
Dasselbe kryst.	C_2N_2co	$Ba+3H_2O$?
Kobalt	C_2N_2co	$Co+2H_2O$
Kupfer	C_2N_2co	$Cu+H_2O$
Nickel	C_2N_2co	$Ni+2H_2O$
Nickelamm.	C_2N_2co	$Ni_{\frac{1}{3}}(NiAm)_{\frac{2}{3}}+H_2O$
Blei	C_2N_2co	$Pb+\frac{1}{2}H_2O$
Blei basisch	C_2N_2co	$Pb+H_2O$
Silber	C_2N_2co	Ag.

Das Chromicyanür C_2N_2cr K

Das Manganicyanür C_2N_2mn K

Platinocyanür vom

Wasserstoff	C_2N_2Pt	H
Kalium	C_2N_2Pt	$K+\frac{3}{2}H_2O$
Natrium	C_2N_2Pt	$Na+\frac{3}{2}H_2O$
Ammon.	C_2N_2Pt	Am
Barium	C_2N_2Pt	$Ba+2H_2O$
Calcium	C_2N_2Pt	$Ca+\frac{5}{2}H_2O$
Magnesium	C_2N_2Pt	$Mg+4H_2O$
Kupfer	C_2N_2Pt	Cu
Hg (*mercureux*)	C_2N_2Pt	Hg
Hg (*mercurique*)	C_2N_2Pt	hg
Hg (*mercureux nitrate*)	C_2N_2Pt	$\{hg+NO_3$; $hg+H_2O\}$
Zinc-Ammon.	C_2N_2Pt	$Zn\ Am+\frac{1}{2}H_2O$
Kobalt-Ammon.	C_2N_2Pt	$Cu\ Am+$
Nickel-Ammon.	C_2N_2Pt	$Ni\ Am+\frac{1}{2}H_2O$
Kupfer-Amm.	C_2N_2Pt	Co Am
Silber-Amm.	C_2N_2Pt	Ag Am

Platini-platinocyanür vom

Kalium	$C_2N_2Pt_{\frac{2}{3}}$	$pt_{\frac{1}{3}}K_{\frac{4}{3}}+H_2O.$

(*Compt. rend. T. XXVI. p.* 295 – 301.)

Ueber die Zersetzungsproducte des essigsauren Blei's durch Kali, von Prof. Taddei.

Wenn man zu einer Lösung von neutralem essigsaurem Blei von 1,25—1,30 spec. Gew. eine Kalilösung von 1,06 spec. Gew. tropfenweise hinzusetzt, so entsteht eine momentane Trübung, die beim Schütteln der Flüssigkeit wieder verschwindet. Hierauf kann man, wenn man immer nur sehr kleine Mengen Kali auf einmal dazufügt und die Flüssigkeit im Sieden erhält, nach und nach eine bedeutende Menge Alkali hineinbringen, ohne dass eine Trübung eintritt. Hält man die Kohlensäure der Luft ab, indem man z. B. in einer Retorte operirt, so findet man, dass eintretende Trübungen bei einem Kalizusatze immer vollständig wieder verschwinden, und dass die Flüssigkeit, nachdem sie darauf einige Zeit kochend erhalten wurde, von Neuem fähig ist, eine gewisse Menge Kali aufzunehmen. Endlich erstarrt die Flüssigkeit durch Ausscheidung einer schneeweissen Masse. Letztere ist ein basisches Doppelsalz, was bis jetzt noch nicht untersucht ist. Es löst sich bei Siedehitze in einer mässigen Quantität Wasser und kann noch mehr Alkali aufnehmen. An der Luft überzieht es sich, wie überhaupt basische Bleisalze, mit einer Haut. Dampft man seine Lösung bei gelinder Wärme ein, bis sie sehr concentrirt ist, so scheidet sich unter einer perlweissen Kruste eine aus Schuppen oder Blättchen bestehende Masse aus, die ganz das Ansehen des Cholesterins hat; sie besteht aus zarten verworrenen Krystallen.

Diese Krystallmasse lässt bei 100° Wasser entweichen und verliert dabei ihr perlmutterähnliches Ansehen und ihre Form, indem sie in einen teigigen Zustand übergeht. Sie erträgt eine Temperatur von 350°, ohne zu schmelzen, und verliert unter Decrepitation noch ungefähr 12 p. c. Wasser, ausser dem, was sie bereits bei 100° verloren hatte. Die trockne Masse, die während des Trocknens Kohlensäure aufgenommen hat, bleibt weiss und zieht an der Luft Feuchtigkeit an, unter der Rothglühhitze zersetzt sie sich, es entweichen Kohlensäure, Aceton und empyreumatische Producte, die mit Flamme verbrennen, während eine kohlige, Feuchtigkeit anziehende Masse zurückbleibt, die aus kohlensaurem Kali, Blei und Bleioxyd besteht, und beim Rothglühen in ein schön gelb gefärbtes Gemenge von kohlensaurem Kali und Bleioxyd übergeht. Die Analyse dieses Salzes ergab folgende mit der (nach den älteren Atomgewichten ausgeführten. D. Red.) Berechnung verglichene Resultate.

KO	16,08	4	=	2359,6	16,178
PbO	57,20	6	=	8366,4	57,364
$C_4H_3O_3$	26,72	6	=	3858,6	26,458
	100,00			1454,6	100,000.

Hieraus ergiebt sich also für dieses basische Salz die Formel 4 KO + 6 (PbO, $C_4H_3O_3$). (Den Wassergehalt des Salzes scheint der Verf. nicht bestimmt zu haben.) Ordnet man die Bestandtheile so, dass

das Kali als neutral essigsaures erscheint, so ist die Formel: 4 (KO C_4 H_3 O_3) + 2 (3 PbO + C_4 H_3 O_3). (Diese Formel ist insofern wahrscheinlich, als Payen bei tropfenweisem Zusatze von Ammoniak zur Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd, bis es nach Ammoniak roch, wirklich das dreibasische essigsaure Bleioxyd erhielt. D. Red.)

Einwirkung der Kohlensäure auf das Doppelsalz. Nach der soeben gegebenen Formel erscheint das beschriebene Doppelsalz als eine Verbindung von 2 At. dreibasisch essigs. Bleioxyd mit 4 At. neutralem essigsaurem Kali. Kohlensäure scheidet daraus Bleioxyd ab, mit dessen Verlust das Salz aber auch noch durch die gleichzeitige Bildung von sechsbasischem essigsaurem Bleioxyd an dieser Base verliert, da dieses Salz unlöslich ist. Diese Zersetzung geht nach und nach so weit, bis nur noch neutral essigsaures Bleioxyd neben dem essigsauren Kali in Lösung bleibt. Nimmt man die oben gegebene Formel doppelt, so kann man diese Zersetzung auf folgende Weise ausdrücken: 8 (KO, C_4 H_3 O_3) + 4 (3 PbO + C_4 H_3 O_3) + 3 CO_2 = 8 (KO, C_4 H_3 O_3) + 3 (PbO, C_4 H_3 O_3) [löslicher Theil] + 3 (PbO CO_2) + (6 PbO + C_4 H_3 O_3) [unlöslicher Theil]. Hieraus ergiebt sich sogleich weiter, dass, so wie bei dieser Zersetzung sich eine neue Menge von neutral essigsaurem Bleioxyd zu bilden anfängt, die Lösung im Stande ist, sich mit einer neuen Menge Kali zu verbinden, ohne dass dabei ein Niederschlag entsteht, und diese Aufnahme von Kali muss so lange fortdauern, bis alles neutrale essigsaure Bleioxyd in dreibasisches verwandelt ist. 8 (KO. C_4 H_3 O_3) + 3 (PbO, C_4 H_3 O_3) [löslicher Theil] + 2 KO = 10 (KO, C_4 H_3 O_3) + 3 PbO + C_4 H_3 O_3.

Aus diesen beiden Gleichungen ersieht man den Einfluss der Kohlensäure auch bei der Bereitung des Salzes, denn man konnte dabei einerseits die Kohlensäure der Luft und des Wassers nicht völlig ausschliessen, andererseits war das Kali nicht frei von Kohlensäure. Die Gleichungen zeigen nun, dass so wie ein Theil von Bleioxyd als kohlensaures und sechsbasisch essigsaures ausgeschieden ist, die in der Lösung bleibende Verbindung von Neuem sich mit Kali verbinden kann. Bei der Behandlung mit reinem Kali entstehen die folgenden Producte.

Aufeinanderfolge der Zersetzungsproducte des neutr. essigs. Bleioxyds durch Kali. Vorausgesetzt, dass die Formel des beschriebenen Doppelsalzes die angeführte 4 (KO, C_4 H_3 O_3) + 2 (3 PbO + C_4 H_3 O_3) ist, scheint Folgendes die Reihenfolge der Zersetzungsproducte zu sein. Man gehe von 6 At. neutral essigsaurem Bleioxyd aus, so hat man in 4 verschiedenen Stadien:

I. 6 At. neutral essigs. Bleioxyd + 1 At. Kali = KO, C_4 H_3 O_3 + 3 (PbO, C_4 H_3 O_3) + (3 PbO, 2 C_4 H_3 O_3). Man setze den Ausdruck hinter dem Gleichheitszeichen = X, so hat man im zweiten Stadium der Zersetzung:

II. X + KO = 2 (KO, C_4 H_3 O_3) + 2 (3 PbO, 2 C_4 H_3 O_3). Letzteren Ausdruck = Y gesetzt, hat man für das dritte Stadium:

III. $Y + KO = 3 (KO, C_4 H_3 O_3) + (3 PbO, 2 C_4 H_3 O_3) + (3 PbO + C_4 H_3 O_3)$. Setzt man diesen letzteren Satz endlich $= Z$, so hat man:

IV. $Z + KO = 4 (KO, C_4 H_3 O_3) + 2 (3 PbO + C_4 H_3 O_3)$.

So wie 1 At. Kali zum neutral essigsauren Bleioxyd hinzutritt, giebt letzteres 1 At. Essigsäure an dasselbe ab, und es geht eine entsprechende Menge Bleisalz in basisches über. Das neutrale Bleisalz geht erst in $1\frac{1}{2}$ basisches $(3 PbO + 2 C_4 H_3 O_3)$ und endlich in dreibasisches $(3 PbO + C_4 H_3 O_3)$ über. Diese Zersetzungen finden Anfangs nur unvollständig, endlich aber ganz vollständig und in bestimmten Proportionen statt.

Endliche Zersetzung des dreibasisch essigsauren Bleioxyds in dem Doppelsalze. Die Lösung des Bleizuckers bildet, dem Vorigen zufolge, zu einer gewissen Zeit ein Doppelsalz von essigsaurem Kali mit dreibasisch essigsaurem Bleioxyd. Dieses ist aber nicht das letzte Product der Einwirkung vom Kali auf Bleizuckerlösung, bei noch fernerem Zusatze fällt sechsbasisches essigsaures Bleioxyd, und endlich giebt das Bleisalz seine Säure ganz an's Kali ab, worauf dann beim Erkalten das (bekannte) goldgelbe Bleioxyd in Schuppen herausfällt. Diese Zersetzung hängt, ausser von der Menge Kali, auch noch von der des Wassers und von der Temperatur ab.

Wenn man gerade so viel Kali zu einer mässig concentrirten Lösung des Doppelsalzes $4 (PbO, C_4 H_3 O_3) + 2 (3 PbO + C_4 H_3 O_3)$ hinzusetzt, als nöthig ist, um die Essigsäure zu sättigen, so fällt alles Bleioxyd in Form eines weissen pulverigen Hydrates nieder. Ein grösserer oder kleinerer Ueberschuss vom Kali löst natürlich das gefällte Hydrat wieder auf. Hat man das Salz aber in seinem 20—30fachen Gewichte Wasser gelöst, so fällt bei tropfenweisem Zusatze von Kali gar kein Niederschlag, und wenn eine schwache Trübung stattfindet, so verschwindet sie beim Kochen in verschlossenen Gefässen wieder, indem das Bleioxydhydrat in der Lösung von essigsaurem Kali bei genügender Wassermenge auflöslich ist. (*Raccolta Fisico-Chimica Italiana. Vol. II. p.* 562—570. *Chem. Gaz.* 1848. *p.* 174.)

Beschreibung des Meteoreisens von Seeläsgen, von Dr. W. G. Schneider, und Analyse desselben, von A. Duflos.

Es ist S. 134 dies. Jahrg. bereits die Rede von einem bei dem Dorfe Seeläsgen in der Nähe von Schwiebus aufgefundenen Meteoreisen die Rede gewesen. Nach von Hrn. Hartig erhaltenen Nachrichten ertheilt Dr. Schneider noch Folgendes und seine eigenen Beobachtungen über diese Masse mit. Die Seeläsgen'sche Meteormasse ist von einem Bauer, bei Anlegung eines Grabens dicht am Nielschlitzer See, etwa 6—7 Ellen tief, zwischen Geschieben von Urgebirgsgesteinen aufgefunden, und an den Schmied und Eisenhändler Jänsch in Züllichau verkauft worden, woselbst sie von Hrn. Hartig angetroffen wurde.

Diese Masse wiegt 218 Pfd. und ist mit einer stellenweise papierdünnen bis ¼ u. ¾ L. dicken Oxydschicht überzogen. Sie hat demnach vielleicht ein paar Jahrhunderte in der Erde gelegen. Nachrichten über den Fall der Masse sind nicht zu erfahren. Sie hat im Allgemeinen eine unregelmässig kugelig-eiförmige Gestalt mit stumpfer Spitze und breiter Basis, doch sind die Begränzungen nicht durchgehends gewölbt, sondern zum Theil Flächen, die oben zwei Kanten bilden. Die Höhe der Masse ist 1 Fuss 2¼ Zoll Par. M. Der kleinere Durchmesser der Basis 10 Zoll 8 Lin., der grössere 1 Fuss ¾ Zoll. Der grösste Umfang der Masse 3 Fuss 3 Zoll und 10 Lin. Die Oberfläche ist, mit Ausnahme der Basis und der von der Basis aus verlaufenden Seitenflächen, die seichtere Aushöhlungen haben, mit tiefen Höhlungen und austretenden Buckeln bedeckt. Aus der, wie bereits bemerkt, im Ganzen rundlichen Gestalt der Masse ist zu schliessen, dass sie beim Falle nicht zersprungen, sondern die ursprüngliche ganze Masse ist.

Ihr Inneres ist dichtes gediegenes lichtstahlgraues Eisen mit gelblichen Schimmer, von zickzackförmigen Sprüngen in allen Richtungen durchzogen. Das Eisen ist weich. Man findet darin sehr viel Schwefelkies eingesprengt, und zwar bald in kleinen zerstreuten Massen, bald in zusammenhängenden geschlängelten Adern, die die ganze Masse durchziehen, bald findet er sich in Kernen von 1—8 Lin., selten von grösserem Durchmesser, und von unregelmässiger, auch kugeliger oder cylindrischer Gestalt. Dieser Schwefelkies ist graulichbraun, zuweilen ins Spiesgelbe ziehend, seltener tombackbraun oder bläulich angelaufen, und von schwachem Metallglanze. Sein Strichpulver ist graulich, seine Spaltbarkeit octaëdrisch. Dieser Schwefelkies ist von dem im Braunauer und im Eisen von Sevier County, St. Tenessee enthaltenen darin verschieden, dass er sich nur schwierig in Salzsäure auflöst.

Der Bruch des Seeläsgen'schen Meteoreisens ist feinkörnig und nach den Structurflächen ausgezeichnet grossblättrig und zinnweiss. Es ist schwierig, der zahlreichen Sprünge wegen, gute Spaltungsstücke abzutrennen, doch gelang es, ein von zwei rechwinkligen Flächen begränztes Stück abzuspalten. Beim Anätzen mit verdünnter Salpetersäure zeigen sich die Widmannstätt'schen Figuren nicht, sondern nur körnige Hervorragungen, die von einzelnen feinen Linien unterbrochen werden, während die feinen Sprünge, indem sie angefressen werden, geschlängelte Linien darstellen. Eine blau angelaufene Platte zeigt gleichfalls keine Figuren, die blaue Farbe tritt ungleichmässig bald intensiv, bald schwach, und zuweilen nur in kleinen Flecken hervor. Hier und da zeigen sich auch rothe Flecke. Die Adern, welche die Fläche durchziehen, sind bläulichgelb gesäumt und ins Blaue verwaschen.

Nach einer von Duflos angestellten Untersuchung hat diese Masse ein spec. Gew. von 7,63—7,71. Die in derselben eingewachsenen Körper sind grösstentheils Schwefelkies, sie entwickeln daher mit Salzsäure Schwefelwasserstoff, wobei aber ausser einigen me-

tallisch glänzenden Blättchen und kleinen Partikelchen von Graphit eine merkliche Menge eines leicht abschlämmbaren braunen, stark abfärbenden Rückstandes bleibt, der in den stärksten Säuren unlöslich ist. Nach einigen Löthrohrversuchen scheint dieser Rückstand Kiesel und Chrom zu enthalten. Arsen konnte nicht im Mindesten in diesem Meteoreisen nachgewiesen werden. In 100 Th. dieses Meteors wurden gefunden: 90,000 Eisen, 5,300 Nickel, 0,434 Kobalt, 0,912 Mangan, 0,104 Kupfer, 1,157 Kiesel, 0,834 Rückstand = 98,749. (*Poggend. Ann. Bd. LXXIV. S.* 57—65.)

Ueber Chinoidin, von F. Roder.

Roder, Apotheker zu Lenzburg, hat in Folge der von Liebig über die Constitution des Chinoidins dargelegten Resultate seiner Untersuchungen Versuche angestellt, aus dem Chinoidin oder amorphen Chinin letzteres wieder krystallisirt zu erhalten. Man löst einen Theil käufliches Chinoidin in 4 Th. Weingeist von 30° Beck und setzt eine Auflösung von ½ Theil Zinnchlorür in 2 Theilen Wasser dazu. Es scheidet sich dadurch eine dunkle, harzähnliche Masse aus, die überstehende Flüssigkeit ist nur schwach gefärbt, sie wird vom Niederschlage getrennt und rasch mit Ammoniak gefällt. Man wäscht den Niederschlag gut aus und trocknet denselben, zieht ihn hierauf so lange mit Weingeist aus, als derselbe noch etwas aufnimmt; versetzt die vereinigten Auszüge auf's Neue mit der Hälfte der früheren Menge Zinnchlorür, fällt wieder rasch mit Ammoniak und erschöpft den gut gewaschenen und getrockneten Niederschlag mit Weingeist, womit jetzt eine fast farblose reine Chinin-Lösung erhalten wird, die, mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig versetzt, beim Abdampfen Krystalle von schwefelsaurem Chinin giebt.

In der vom Zinnoxydul und Chinin-Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit, wie in den Waschwassern, findet sich Cinchonin gelöst, insofern gewöhnliches, nicht zuvor durch Niederschlagen mit einem Alkali gereinigtes Chinoidin angewendet wird. Diese cinchoninhaltigen Flüssigkeiten werden mit Galläpfel-Auszug gefällt, um das Cinchonin daraus auf die gewöhnliche Weise zu erhalten.

Der ausgefällte harzartige Körper hält aber immer noch Chinin zurück; um dasselbe daraus zu gewinnen, löst man ihn in Weingeist, versetzt wieder mit einer starken Zinnchlorürauflösung, und behandelt dann weiter auf die angegebene Weise; der so erhaltene harzartige Stoff ist basischer Natur, von bitterlichem Geschmacke, und dem eigenthümlichen Chinoidingeruche, und wird wahrscheinlich bei weiterer Behandlung noch immer etwas Chinin abgeben.

Der Verf. erhielt bei solcher Behandlung aus zwei verschiedenen Chinoidinproben einmal 43 p. c. Chinin, 9 p. c. Cinchonin und 28 p. c. Harz, ein andermal 40 p. c. Chinin, 10 p. c. Cinchonin, 30 p. c. Harz. Der Wassergehalt des Chinoidins betrug 20 p. c.

Beim Fällen mit Alkali von 100 Th. aufgelösten käuflichen Chinoidin erhielt derselbe 69 Gran Niederschlag. (*Mittheilungen des Schweizer. Apothekervereins* 1. *Jahrg. S.* 31—33.)

Kleinere Mittheilungen.

Analyse eines neuen Minerals, von Pipping. Moskac hat bei Helsingfors in granitartigem Gneis ein neues Mineral gefunden. Es ist graulich-grün, dem Salit sehr ähnlich und bildet grosse Massen. Es ist nicht krystallisirt, hat 3 deutliche Durchgänge, die sich unter 90°, 80° und 70°, zuweilen 75° schneiden. Es ist undurchsichtig, mit schwachem Glanze, hat ein spec. Gewicht von 3,166 und giebt ein weisses Pulver. Der Bruch ist splittrig, seine Härte die des Feldspathes. Es schmilzt vor dem Löthrohre langsamer und schwieriger als Augit oder Hornblende. Von Borax wird es schwierig mit Eisenfarbe aufgelöst, in der Phosphorperle lässt es ein Kieselskelett. Mit Soda bildet es eine grüngelbe Schlacke. Die folgende Analyse führt, wenn man die Thonerde und das Manganoxydul ausschliesst, zur Formel für den Amphibol oder der Hornblende $3\,CaO\,SiO_3 + 3\,(MgO, FeO) + 2\,SiO_3$

Kieselsäure	57,20		29,72
Kalkerde	21,20		6,06
Talkerde	9,45	3,66	
Eisenoxydul	11,75	2,61	6,52
Manganoxydul	1,15	0,25	
Thonerde	0,20		0,09
	100,05		

(*Berz. Jahresb. Jahrg.* 27. *S.* 253.)

Zusammensetzung des eisenhaltigen Säuerlings (Creuse) von Doulesux nach Leonce. Dieses Wasser enthält in 10 Liter ¼ seines Volums Kohlensäure, 0,750 Grm. kohlens. Eisenoxydul, 0,100 kohlens. Kalk, 0,350 Chlornatrium, 0,074 Thonerde, 0,210 Kieselerde, 0,024 organische stickstoffhaltige Materie und Spuren von Arsen. Nach Hinzurechnung von 0,016 Verlust bei der Analyse stimmt die Summe der Bestandtheile, mit dem beim Eindampfen von 10 Liter Wasser erhaltenen Rest von 1,524. Das spec. Gew. der Quelle ist 1,6775. (*Journ. de Chim. méd.* 3. *Sér. T. IV. p.* 83—85.)

Ueber die Bereitung des Kali *tartaricum*, von Dr. Bernoulli. Der Verf., Apotheker zu Basel, findet es bei Berücksichtigung aller der Umstände, welche die Darstellung des genügend reinen kohlensauren Kali's zur Neutralisation des Weinsteins mit sich bringen, am zweckmässigsten, den Weinstein mit Kreide zu sättigen, der bei diesem Verfahren abgeschiedene weinsaure Kalk wird gesammelt und gelegentlich zur Darstellung der Weinsäure verwandt. (*Mittheil. des schweizer Apothekervereins* 1. *Jahrg. S.* 7.)

Mittel zur Erkennung von Blutflecken in Leinen- und Hanfzeug. Taucht man Leinen- oder Hanfzeug, welches Blut bekommen hat, in conc. Schwefelsäure, so wird es an den blutigen Flecken nicht mehr von dieser Säure aufgelöst. Das Fibrin des Blutes verhindert nach der von Prof. Piria gemachten Beobachtung die Einwirkung der Schwefelsäure. (*Journ. de Chim. méd.* 3. *Sér. T. IV. p.*164).

Analyse vom Kalkoligoklas, von Svanberg. Der Verf. entdeckte den Hafnefjordit oder Kalkoligoklas als Bestandtheil einer Felsart, welche sich in der Ge-

gend von Sala bei Mellandamsbacken findet. Das Mineral hat ein spec. Gew. = 2,69 und erhält der nachfolgenden Analyse zufolge die Formel (Ca O, Na O) Si O_3 + 3 $Al_2 O_3$ + 2 Si O_3.

Kieselsäure	59,662		31,004
Thonerde	23,276		10,885
Eisenoxyd	1,181		0,354
Kalkerde	5,173	1,474	
Talkerde	0,363	0,140	3,345
Kali	1,745	0,296	
Natron	[illegible]	1,435	
Glühverlust	[illegible]		
Unzersetztes	0,815		
	95,844		

(*Berzel. Jahresbericht*, 27. *Jahrg. S.* 248).

Nützliche Anwendung des Zinksalmiaks nach Golfier Besseyre. Man erhält durch Auflösen gleicher Aequivalente Chlorzink und Salmiak sehr leicht das Doppelsalz dieser beiden Substanzen in sechsseitigen Prismen krystallisirt. Dieses Salz hat nach dem Verf. die Eigenschaft, Kupfer- und Eisenoxyd aufzulösen. Man kann daher mittels einer conc. Auflösung von Zinksalmiak sehr leicht verrostete Stellen von Eisen und Kupfer blank machen. Beim Verzinnen von Kupfergefässen bedient man sich der Zinksalmiakauflösung mit grossem Vortheile, man behandelt die zu verzinnende Oberfläche damit, stellt das Gefäss auf Kohlenfeuer und wenn die Oberfläche vollkommen blank erscheint, giesst man das Zinn hinein, um es auf der Fläche auszubreiten. Auch beim Ueberziehen mit Blei kann man sich dieses Mittels bedienen. (*Buchner's Repert.* 2 *R. Bd. XLIX. S.* 69—70.)

Ueber Ricinusölemulsionen, von Mahne. Bei Berücksichtigung der Wirkung der verschiedenen zur Emulsion des Ricinusöls dienenden Mittel, als Gummi arabicum, Eigelb, Traganth etc., findet es der Verf. (Pharmaceut der Ecole zu Paris) am zweckmässigsten, auf 45 Grm. Ricinusöl 0,50 Grm. Traganthpulver, das erst mit 5 Grm. Zuckerpulver gemischt und dann mit 30 Grm. eines Syrups zum Schleim angerieben wird, anzuwenden, worauf das Oel mit 80 Grm. Wasser wie gewöhnlich zur Emulsion verarbeitet wird. (*Journ. de Chim. méd.* 3. *Sér. T. IV. p.* 101).

Mittel gegen Verbrennung nach C. Michalessecond in Jassy. Man bedeckt bei äusserlichen Verbrennungen durch Ueberbrühen etc. die betroffenen Theile mit dünn ausgezogener Baumwolle, die öfters mit Schwefelalkohol befeuchtet wird. (Es ist bekannt, dass die Baumwolle allein, wenn man die verbrannten Theile damit umwickelt, im höchsten Grade wohlthuend wirkt. D. Red.) (*Buchner's Repert.* 2 *R. Bd. XLIX. S.* 54.)

Ueberkupfern von Glas- und Porcellangefässen. Nonatrier und Boquet in Sevres haben gläserne und porcellanene Geschirre, Kolben, Retorten, Abdampfschalen u. s. w. auf galvanoplastischem Wege mit Kupfer überzogen. Nach Mallet bestreicht man die äussere Fläche zuerst ganz dünn mit canadischem Balsam, nach Mona mit Copalfirniss und überstreut hierauf nach Mallet diesen Ueberzug mit Graphit, nach Mona mit Bronzirpulver, streicht glatt und verbindet diese leitende Masse mit dem Kupferpol eines galvanoplastischen Apparates. (*Buchner's Repert. Bd. XLIX. S.* 58—59).

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



24. Juni 1848. **№ 28.**

Redaction: Dr. W. Knop.

Ueber die Verbindungen der Phosphorsäure und Arsensäure mit Uranoxyd, Analyse des Uranits und Chalkoliths, Methode, Arsen zu bestimmen, von G. Werther.

Die Phosphorsäure geht mit Uranoxyd zwei Verbindungen, vielleicht auch noch eine dritte ein. Von den beiden ersten enthält die eine 1, die andere 2 Atome Basis auf ein Atom Säure, die dritte enthält wahrscheinlich 3 At. Basis auf dieselbe Menge Säure.

1. Phosphorsaures Uranoxyd, $U_2O_3 + PO_5 + 5HO$, oder vielmehr $(U_2O_3 + 2HO) + PO_5 + 3HO$. Wenn man Uranoxyd mit wenig wässriger Phosphorsäure übergiesst, so entsteht eine gelbe Salzmasse, wovon sich ein Theil beim Kochen mit Wasser auflöst, während ein anderer Theil ungelöst bleibt. Die Lösung setzt, wenn sie hinreichend concentrirt ist, beim Eintrocknen über Schwefelsäure ein citronengelbes Salz in deutlichen, eng gruppirten, nicht messbaren Krystallen ab. Diese Krystalle verlieren bei gelinder Wärme einen Theil ihres Wassers und werden hellgelb. Der Rest des Wassers entweicht bei Rothglühhitze, aber auch bei sehr lange fortgesetztem Trocknen bei 170—200° fast vollkommen, wobei sich das Salz aufbläht. Im stärksten Feuer schmilzt das Salz nicht und verliert auch keine Säure. Mit Wasser behandelt zersetzt sich dieses Salz. Es löst sich Phosphorsäure und Uranoxyd auf, indem ein mehrbasisches Salz ungelöst zurückbleibt. Löst man es in Phos

phorsäure und setzt Ammoniak dazu, so fällt ein gelbes Salz, das Ammoniak enthält, nieder.

Analyse dieses Salzes. Bei der Analyse des phosphorsauren Uranoxyds zeigten sich, wie gewöhnlich bei der von phosphorsauren Salzen, grosse Schwierigkeiten. Das Salz wurde durch Kochen mit conc. Kalilauge, durch Schmelzen mit Alkalien, Barythydrat oder Erhitzen mit kohlensaurem Bleioxyd nicht zersetzt. Die Methode, die Phosphorsäure an Blei zu binden, genügt nicht, weil die Salpetersäure, die zur Auflösung des Salzes nöthig ist, einen Theil des phosphorsauren Bleioxyds zersetzt. Beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron löste sich, sobald dieses um Etwas überschüssig war, leicht etwas Uranoxyd mit auf. Die Methode der Analyse war nach verschiedenen Versuchen folgende. Man verkohlte weinsaures Kalinatron im Platintiegel, warf das phosphorsaure Uranoxyd darauf und erhielt die Masse bei Rothglühhitze. Mit der Vorsicht, dass das Salz den Platintiegel nicht berührt und die Hitze nicht höher als bis zur Rothgluth gesteigert wird, läuft man nicht Gefahr, dass der Tiegel verdorben wird und Phosphor entweicht. Man erhitzt nur so lange, bis die schwarze Masse vollkommen geschmolzen ist, dann ist alles Uranoxyd zu Oxydul reducirt. Man zieht dann die Masse mit Wasser aus, wobei nach der Auflösung des phosphorsauren und kohlensauren Natrons Uranoxydul und Kohle auf dem Filter bleiben. Die Phosphorsäure wurde nachher als phosphorsaure Ammoniaktalkerde bestimmt. Das Uranoxydul löste man in Salpetersäure und fällte es mit Ammoniak.

Statt der Reduction mit verkohlten weinsauren Salzen gab die mit Wasserstoff ziemlich befriedigende Resultate. Man glühte das Salz so lange, bis es grün war, und schmolz es dann mit kohlensaurem Natron oder Kali. Da hierbei nur ein Theil des Oxyds reducirt wird, so löst sich nachher zuweilen eine geringe Menge Uranoxyd mit den ausgewaschenen alkalischen Salzen auf. Die nach den hier beschriebenen Methoden erhaltenen analytischen Resultate sind:

PO_5	—	26,7	—	27,49	1	—	27,47
U_2O_3	—	55,9	54,6	—	1	—	55,20
HO	17,9	16,8	17,2	—	5	—	17,33
		99,4					100,00.

Die bei dieser Abhandlung angenommenen Atomgewichte sind P = 392,3; U = 746,36; H = 12,5.

2. Phosphorsaures Uranoxyd, $2\,U_2O_3 + PO_5 + xHO$. Der bei der Darstellung des vorhin beschriebenen Salzes bleibende unlösliche Rückstand enthält dieses Salz, was man übrigens auf verschiedene Weise erhalten kann. Man erhält es, wenn man essigsaures Uranoxyd mit Phosphorsäure oder salpetersaures mit $2\,NaO + PO_5$, HO fällt. Die nach der einen oder anderen Methode dargestellten Salze haben aber nicht denselben Wassergehalt. Sie sind alle von hellgelber Farbe, und gewöhnlich, wenigstens unter dem

Mikroskope betrachtet, krystallinisch, in Wasser und Essigsäure unlöslich, in Mineralsäuren und kohlensaurem Ammoniak löslich.

$(2\,U_2O_3 + HO) + PO_5 + 3\,HO$, durch Behandeln von Uranoxyd mit verdünnter Phosphorsäure und Auswaschen erhalten, ist nicht krystallinisch, nimmt beim Glühen eine dunkelgelbe und beim Erkalten seine ursprüngliche hellgelbe Farbe wieder an. Es verliert bei 120° — 170° nur 7,03 p. c. Wasser. Der Rest = 1 Aeq. entweicht erst beim Glühen. Im geglühten Zustande ist es $2\,U_2O_3 + PO_5$ und nimmt es mit Wasser befeuchtet dieses auf. Trocknete man es in solchem Zustande über Schwefelsäure, so fand man 6,86 p. c. Wasser. 3 Aeq. Wasser entsprechen 7,01 p. c. Dieser Wassergehalt entwich beim Erhitzen des Salzes bis 175° wieder. Die Analyse des Salzes ergab:

U_2O_3	—	72,160	—	2	72,77
PO_5	—	—	17,96	1	18,11
HO	9,658	9,665	—	4	9,12
					100,00.

$(2\,U_2O_3 + HO) + PO_5 + 8\,HO$ lufttrocken und $(2\,U_2O_3 + HO) + PO_5 + 6\,HO$ (bei 60° getrockn.) erhält man durch Versetzen von essigsaurem Uranoxyd mit Phosphorsäure, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Es ist ausgewaschen ein deutlich krystallinisches Pulver von etwas dunklerem Gelb als das vorhergehende und zeigt beim Glühen dasselbe Verhalten. Die Analysen des Salzes ergaben:

	lufttrocken:			bei 60° getrocknet:			
U_2O_3	64,78	2	65,30	—	67,93	2	68,10
PO_5	—	1	16,26	—	—	1	16,94
HO	18,46	9	18,44	15,74	15,20	7	14,96
			100,00.				100,00.

Durch Wechselzersetzung von $(2\,NaO + HO) + PO_5$ und salpetersaurem Uranoxyd $U_2O_3 + NO_5$ erhält man ein Salz, das dem vorigen bei 60° getrockneten ganz ähnlich und ebenso zusammengesetzt ist. Es verliert, bis 120° erhitzt, 6 At. Wasser, das siebente aber erst beim Glühen. Dasselbe Salz entstand auch nachdem durch unvollständiges Fällen von salpetersaurem Uranoxyd mit dreibasisch phosphorsaurem Natron NaO_3Po_5 ein Niederschlag entstanden und abfiltrirt war, in der abgelaufenen Flüssigkeit, als sie mit einem Ueberschusse von salpetersaurem Uranoxyd versetzt wurde. Es bildete ein wenig krystallinisches hellgelbes Pulver.

3. Phosphorsaures Uranoxyd, $3\,U_2O_3 + PO_5$, scheint in gewissen Doppelsalzen zu existiren. Fällt man nämlich salpetersaures Uranoxyd mit einem Ueberschusse von $3\,NaO + PO_5$, so entsteht, wie schon oben erwähnt, ein dunkelgelbes, zusammenbackendes Salz, das sich im Ueberschusse von $3\,NaO + PO_5$ wieder löst. Verhütet man solches, so erscheint der Niederschlag als dunkelgelbes, zusammenbackendes Pulver, das wie die übrigen phosphorsauren Uransalze im Wasser unlöslich ist. Essigsäure zersetzt das Salz, sie färbt sich gelb und nimmt Uranoxyd und Natron auf. Die-

ses Salz ist nach dem Verf. vielleicht **Uranoxydnatron — Phosphorsaures Natron** von der Zusammensetzung (NaO, $2U_2O_3$) PO_5 + $3U_2O_3$ + PO_5, worin das erste Glied der Zusammensetzung des Uranits analog ist. Dasselbe Salz entstand auch, als eine Lösung von $3NaO$ + PO_5 mit einer zur Zersetzung ungenügenden Menge salpetersauren Uranoxyds gefällt wurde.

Setzt man so viel $3NaO$ + PO_5 zu der Lösung von salpetersaurem Uranoxyd, dass sich ein Theil des Niederschlags wieder löst, so ist der ungelöst bleibende Rest ein Gemenge von Salzen.

Beim Zusatze von einem gleichen Aeq. $3NaO$ + PO_5 zu der Lösung von salpetersaurem Uranoxyd fiel ein **hellgelbes Pulver**, das beim Glühen schwach gelblichgrün wurde und diese Farbe beim Erkalten behielt. Es schien am wahrscheinlichsten die Formel (U_2O_3, $2HO$) PO_5 + $3(U_2O_3)$ + PO_5 + xHO zu haben. Die Entstehung dieses Salzes setzt voraus, dass die Lösung des salpetersauren Uranoxyds etwas freie Säure enthielt.

Die **Arsensäure** geht mit dem Uranoxyd dieselbe Reihe von Verbindungen ein, die vorhin bei der Phosphorsäure beschrieben wurden, d. h. sie bildet damit Salze, die 1, 2 und vielleicht auch 3 At. Basis auf ein Atom Säure enthalten. Die Methode der Analyse zeigte dieselben Schwierigkeiten. Man löste nach verschiedenen Versuchen die Verbindung in Salzsäure und fällte das Arsen mit Schwefelwasserstoff, nachdem die Arsensäure durch Kochen mit schwefliger Säure in arsenige Säure verwandelt war.

1. **Arsensaures Uranoxyd**, (U_2O_3, $2HO$) AsO_5 + $3HO$, erhält man, wenn salpetersaures oder essigsaures Uranoxyd mit einem Ueberschusse von Arsensäure eingedampft und über Schwefelsäure gestellt wird. Es scheidet sich dabei in nicht bestimmbaren gelben Krystallen aus, die, im Glasrohr erhitzt, Wasser verlieren, bei starkem Rothglühen arsenige Säure und Sauerstoff entweichen lassen, während ein gelber Rückstand bleibt. Mit Wasser zersetzt es sich in ähnlicher Weise, wie das entsprechende phosphorsaure Salz. Es löst sich, wie die nachfolgenden Salze, in Mineralsäuren und kohlensaurem Ammoniak und ist in Essigsäure und Wasser unlöslich. Das Salz verlor unter 150° 9,2 und 10,8 p. c. Der Rechnung nach der oben gegebenen Formel mit 2 At. basischem Wasser zufolge müsste es 8,91 p. c. verlieren. Die Analyse des wasserhaltigen Salzes ist:

U_2O_3	—	48,17	1	47,25	
AsO_5	—	38,20	1	37,92	(As = 938,8.)
HO	14,3	13,70	5	14,82	

2. **Arsensaures Uranoxyd**, ($2U_2O_3$ + HO) AsO_5 + $8HO$, ist der blassgelbe Niederschlag, den man beim Fällen von essigs. oder beim Kochen von salpeters. Uranoxyd mit AsO_5 erhält, wenn man im letzteren Falle nach Austreiben eines grossen Theils Salpetersäure Wasser dazusetzt. Das Salz ist in Wasser und Essigsäure unlöslich und giebt beim Erhitzen Wasser, dicke, weisse Dämpfe und einen grünlichen Rückstand. Es verlor bei 120° — 14,904 p. c. Wasser. 8 Atome entsprechen 15,07 p. c. Seine Analyse ergab:

U_2O_3	—	59,05	58,7	2	59,40
AsO_5	—	23,75	—	1	23,83
HO	17,2	—	16,6	9	16,77
					100,00.

Beim Zusatze von saurem, arsensaurem Kali (KO, 2 HO) AsO_5 zur Lösung von salpetersaurem Uranoxyd erhielt man ein Salz, das wahrscheinlich auch auf 2 At. Uranoxyd 1 At. Arsensäure enthält, aber nicht kalifrei erhalten werden konnte.

3. Arsensaures Uranoxyd-Natron, (NaO, $2U_2O_3$) AsO_5 + 5HO, scheidet sich als blassgelbes schleimiges Pulver aus, wenn man zu einer Lösung von salpetersaurem Uranoxyd eine Lösung von basisch-arseniksaurem Natron 3 NaO + AsO_5 setzt. Die filtrirte Flüssigkeit enthält kein Uranoxyd mehr. Der Niederschlag muss mit Salmiakwasser ausgewaschen werden, weil er sonst mit durchs Filter geht. Er wird beim Erhitzen röthgelb, beim Erkalten wieder gelb. Kochende Essigsäure zersetzt ihn in geringem Grade; sie zieht Uranoxyd, keine Arsensäure aus. Die Analyse dieses Salzes ist:

NaO	5,91	1	6,420
U_2O_3	60,67	2	60,111
AsO_5	23,97	1	24,057
HO	9,91	5	9,412
			100,000.

Die Alkalien, namentlich das Ammoniak, haben grosse Neigung, in die Zusammensetzung dieser Salze mit einzutreten.

Analyse des Uranits und Chalkoliths. Die vorhin bei den phosphorsauren Salzen beschriebene Methode, die Phosphorsäure vom Uranoxyd durch Glühen mit verkohltem weinsaurem Kali-Natron zu trennen, veranlasste den Verf., die Analysen vom Uranit und Chalkolith zu wiederholen. Bei den Analysen, deren Resultate in Folgendem enthalten sind, wurde die Phosphorsäure auf solche Weise abgeschieden.

Die Analysen des Chalkoliths (CuO, $2U_2O_3$) PO_5 + 8 HO sind:

	I.	II.	III.	Mittel nach Abzug der Gangart berechnet.	Sauerstoffgehalt.	
Uranoxyd	58,45	57,20	60,80	69,03	9,90	6
Phosphorsäure	15,01	13,52	14,40	14,34	8,03	5
Kupferoxyd	—	—	8,27	8,27	1,66	1
Wasser	15,22	15,55	—	15,39	3,68	8
Erdige Bestandth.	—	0,61	0,22	—	—	
Kieselsäure	—	—	0,49	—	—	

Analyse des Uranits (CaO, $2U_2O_3$) PO_5 + 8 HO.

	I.	Nach der Formel berechnet.	Sauerstoffgehalt.	
Baryterde	1,03 }	6,11	0,107 }	1
Kalkerde	5,86 }		1,670 }	
Uranoxyd	63,28	62,61	10,580	6
Phosphorsäure	14,00	15,58	7,845	5
Wasser	14,30	15,70	12,710	8

Die den Analysen vorangesetzten, vom Verf. berechneten Formeln können, wenn man die Annahme, dass beide Basen der Salze nicht ein Aeq. Phosphorsäure sättigen, auch auf folgende Weise gegeben werden:

Formel des Chalkoliths $3\,CuO + PO_5 + 2\,(3\,U_2O_3 + PO_5) + 24\,HO$.
Formel des Uranits $3\,CaO + PO_5 + 2\,(3\,U_2O_3 + PO_5) + 24\,HO$.

Doch giebt der Verf. den ersten einfacheren Formeln den Vorzug, weil aus der Untersuchung der phosphorsauren Uranoxydsalze hervorgeht, dass die Phosphorsäure nicht durch 2 Aeq. Uranoxyd vollständig gesättigt wird, indem alle Salze mit dieser Anzahl Aequivalente noch 1 Aeq. basisches Wasser enthielten, und namentlich noch aus dem Grunde, dass es leicht gelang, durch Kochen des vorhin beschriebenen Salzes $(2\,U_2O_3 + HO)\,PO_5 + 8\,HO$ mit einer Auflösung von basisch-essigsaurem Kupferoxyd den Chalkolith $(2\,U_2O_3 + CuO)\,PO_5 + 8\,H$ als ein grünliches Pulver, das unter dem Mikroskope die Krystallform des Salzes, aus dem es gebildet war, unverändert erkennen liess, künstlich herzustellen.

In Bezug auf die Analyse beider Minerale bemerkt der Verf., dass man dieselbe, wie er erst später fand, einfach mittels kohlensauren Ammoniaks machen kann, das die Minerale in der Kälte vollkommen zersetzt. Aus der Lösung beider Minerale in kohlensaurem Ammoniak, dem man noch Salmiak zusetzt, wodurch sich namentlich der Uranit leicht löst, fällt man die Phosphorsäure mittels schwefelsaurer Talkerde; von dem Kupfer, der Kalkerde, dem Uranoxyd fällt dabei keine Spur mit nieder.

Methode der quantitativen Bestimmung des Arsens. Der Verf. machte während seiner Untersuchungen über die bisher abgehandelten Gegenstände die Erfahrung, dass bei Zusatz von essigsaurem Uranoxyd zu einem arsensauren Salze mit 2 od. 3 Atomen Basis, wenn dasselbe mit Essigsäure versetzt war, stets eine bestimmte Verbindung der Arsensäure mit Uranoxyd $(2\,U_2O_3 + HO)\,AsO_5$ die in Wasser, Essigsäure, Salmiak und anderen Salzlösungen unlöslich war, entstand. Dieses Verhalten kann nach einigen vom Verf. angestellten Versuchen dazu dienen, die Arsensäure, oder Arsen, das mittels Schwefelwasserstoff gefällt und zu Arsensäure oxydirt wird, zu bestimmen. Saures arsensaures Kali gab ungenaue Resultate, das erst mit Kali neutralisirte und auch neutrales oder basisches arsensaures Natron $(2\,NaO + HO)\,AsO_5$ u. $NaO_3\,AsO_5$ gaben günstige Resultate, wonach die folgenden prüfenden Versuche angestellt wurden.

1) 1,312 krystallisirtes arsensaures Kali $(K + 2\,HO)\,AsO_5$ wurden mit überschüssigem Kali gekocht, mit Essigsäure übersättigt, mit essigsaurem Uranoxyd im Ueberschusse versetzt und dann mit Salmiaklösung (1 Th. auf 16 Th. Wasser) ausgewaschen und der im Niederschlage befindliche Salmiak durch alkoholhaltiges Wasser (1 Vol. Wasser mit 1/10 Vol. absol. Alkohol) entfernt. Der gelbe Niederschlag wurde nach dem Trocknen im Wasserbade vom Filter entfernt, das Filter für sich auf dem Deckel verbrannt und der Niederschlag im Tiegel längere Zeit einer schwachen Glühhitze (die Rothgluth nicht

erreichend) ausgesetzt. Er wog 2,905 Grm. Als $(U_2O_3)_2AsO_5$ berechnet, sind darin enthalten 0,832 AsO_5 = 63,41 p. c. Berechnet man den Arseniksäuregehalt des $(KO + 2HO)AsO_5$ für 100 Theile, so beträgt derselbe 63,863, gefunden: 63,41. 2) 1,718 Grm. $(2NaO + HO)AsO_5 + 24HO$ wurden in Wasser unter Zusatz von Essigsäure gelöst, mit essigsaurem Uranoxyd gefällt und der Niederschlag, wie vorher beschrieben ist, ausgewaschen. Er betrug nach dem Glühen 1,654 Grm. $(U_2O_3)_2AsO_5$ und enthielt also 0,474 AsO_5 = 27,6 p. c. Das Natronsalz enthält nach der Berechnung in 100 Th.: 28,61, gefunden: 27,6. 3) 1,256 Grm. $3(NaO) + AsO_5 + 12HO$ auf dieselbe Weise, wie das neutrale Natronsalz behandelt, gaben 1,17 $(U_2O_3)_2 + AsO_5$ = 0,333 = 26,51 p. c. Berechnet muss das Salz in 100 Theilen enthalten: 27,11, gefunden 26,5.

Wenn schon diese Methode noch weitere Prüfungen bedarf, so kann man als zur Erreichung eines guten Erfolges als nothwendig vorläufig bestimmen, dass 1) kein Ammoniaksalz in der Flüssigkeit enthalten sei, weil sonst der Niederschlag ammoniakhaltig wird, 2) saures arsensaures Alkali zuvor mit überschüssigem Alkali versetzt werde, weil sonst nicht alle Arsensäure gebunden wird, 3) dass die Flüssigkeit keine alkalischen Erden enthalte, weil sonst auch diese mit in den Niederschlag übergehen, indem wahrscheinlich dem Uran ähnliche Verbindungen entstehen. (*Journ. f. prakt. Chem. Bd.* 43. *S.* 321—350.)

Ueber das spec. Gewicht der Pelopsäure und Tantalsäure, von H. Rose.

Die Resultate der in Nachstehendem beschriebenen Untersuchungen sind im Wesentlichen folgende: Das spec. Gewicht der Pelopsäure liegt zwischen 5,495 u. 6,725, und man kann innerhalb dieser Gränzen drei bestimmte Dichtigkeiten unterscheiden. Diese Verschiedenheiten der Dichtigkeit haben manches Aehnliche mit denen der Niobsäure. Beide Säuren nehmen ein constantes spec. Gewicht und eine sehr deutliche krystallinische Structur an, wenn sie der höchsten Temperatur des Porcellanofens ausgesetzt werden. Bei beiden Säuren ist aber, abweichend von allen bisherigen Erfahrungen, dieser krystallinische Zustand der weniger, der amorphe dagegen der mehr dichte. Die Schwankungen in der Dichte sind aber bei der Niobsäure nicht so weit als bei der Pelopsäure, sie gehen bei der ersteren von 4,362—5,260. Beide Säuren erscheinen, wenn man sie aus ihren Chloriden darstellt, amorph, sobald sie unmittelbar nach der Darstellung der Chloride durch Wasser erzeugt werden, und krystallinisch, wenn man die Zersetzung der Chloride auf sehr langsame Weise, durch die Feuchtigkeit der Luft, vor sich gehen lässt.

Verschieden sind die beiden Säuren aber darin, dass die Dichte der über der Lampe geglühten Pelopsäure im starken Kohlenfeuer

gesteigert, die der über der Lampe geglühten Niobsäure aber vermindert wird. Ferner hat die aus dem Chloride durch langsame Einwirkung der Feuchtigkeit hervorgehende Säure dieselbe Dichte, wie die im Porcellanofen krystallinisch gewordene Säure; dieses ist bei der Pelopsäure nicht der Fall.

Die Tantalsäure hat ein bedeutend höheres spec. Gew. als die Pelopsäure, bei dem ebenfalls, je nach der Behandlungsweise, Schwankungen stattfinden. Doch konnte bei derselben das spec. Gew., was die Säure in der Hitze des Porcellanofens annimmt, nicht wie bei der Pelopsäure und Niobsäure constant erhalten werden.

I. Behandlung der Pelopsäure aus dem Columbit von Bodenmais in Baiern. Die Reinigung des Pelopchlorids, das man aus diesem Minerale erhält, von Niobchlorid ist leichter als die des letzteren vom Pelopchloride, weil letzteres weit flüchtiger ist, und sich daher durch Sublimation gut vom Niobchlorid trennen lässt. Dazu kommt der günstige Umstand, dass sich das Pelopchlorid schmelzen lässt, in Folge dessen man die Procedur in engeren Glasröhren vornehmen kann, ohne befürchten zu müssen, dass sich die Röhren verstopfen, während man bei der Darstellung des Niobchlorids immer mit weiteren Röhren und kleineren Mengen arbeiten muss, indem dieses bei seiner voluminösen Beschaffenheit leicht die Röhren verstopft. Ausserdem hat die Reinigung des Niobchlorids darin Schwierigkeiten, dass es so leicht durch Pelopiumacichlorid verunreinigt wird.

Das Pelopchlorid erzeugt sich indessen später und erst bei höherer Temperatur als das Niobchlorid; es hängt dieses mit der leichteren Reducirbarkeit der Niobsäure zusammen.

Pelopsäure aus ihrem Chloride erhalten und bis zum Eintritte der Feuererscheinung über der Lampe geglüht, hatte ein spec. Gew. I. = 5,98 bei 20°. Eine zweite Probe aus demselben Chloride dargestellter und ebenso behandelter Säure hatte das spec. Gew. II. = 5,982 bei 20°.

Beide Proben wurden nun einem heftigen Kohlenfeuer ausgesetzt. Sie erlitten keinen Gewichtsverlust, die Masse sinterte etwas zusammen, zerging aber beim Reiben im Achatmörser zu einem feinen Pulver, dessen spec. Gew. III. = 6,361 u. 6,370 bei 20° gefunden wurde.

Hierauf wurde die vorige Probe in den Porcellanofen gebracht. Sie sinterte dadurch zusammen, liess sich aber leicht zu einem sandartigen Pulver zerreiben, das unter dem Mikroskope sich krystallinisch zeigte. In diesem Zustande hatte die Säure das spec. Gew. IV. = 5,793 bei 22°.

Eine neue Menge Pelopsäure, die aus einer anderen Quantität Chlorid bereitet war, wurde über der Spirituslampe ebenso wie die frühere behandelt. Man fand als spec. Gew. V. = 5,952 bei 20°.

Nachdem diese Säure 6 Stunden lang im Kohlenfeuer geglüht war, zeigte sie das spec. Gew. VI. = 6,088.

Pelopsäure, die nach ihrer Darstellung aus dem Chloride nur über der Lampe geglüht, und solche, die mit Kohlenfeuer ge-

glüht ist, lösen sich beide beim Schmelzen mit zweifach schwefels. Kali auf. Von derjenigen Säure aber, die im Porcellanofen behandelt war, widerstand ein Theil der Einwirkung dieses Salzes sehr lange und löste sich erst, nachdem es wiederholt mit demselben behandelt war. Die Salzmasse wurde sehr lange mit Wasser behandelt, die aufgelöste Säure erst mit vielem heissem Wasser, dann mit Ammoniak und wiederum mit heissem Wasser gewaschen, bis endlich das Waschwasser die Auflösung der Baryterdesalze nicht mehr trübte. Die erhaltene Pelopsäure wurde über der Spirituslampe geglüht. Sie war frei von Schwefelsäure.

Auf solche Weise behandelt, erschien die Säure sehr voluminös. Unter dem Mikroskope zeigte es sich, dass sie aus kleinen krystallinischen Körnern bestand, die mit krystallinischen Stäbchen gemengt waren. Sie hatte das spec. Gew. VII. = 6,140 u. 6,146.

Diese Säure wurde nun einem dreistündigen Kohlenfeuer ausgesetzt, wodurch sie etwas zusammensinterte. Sie zeigte hierauf das spec. Gew. VIII. = 6,4825.

Hierauf brachte man die Säure in den Porcellanofen, worauf sie zusammensinterte, sich aber zu einem leichten Pulver zerreiben liess. Sie zeigte sich unter dem Mikroskope krystallinisch. Die Volumverringerung war nur scheinbar, denn ihr spec. Gew. IX. war 5,830.

Eine wiederum neu aus dem Chloride dargestellte Pelopsäure, die über der Lampe, wie bei den früheren Versuchen, bis zur Lichterscheinung geglüht war, hatte das spec. Gew. X. 5,706 u. 5,704.

Nach einstündigem Glühen hatte diese Säure, ohne an Gewicht verloren zu haben, das spec. Gew. XI. = 6,312 u. 6,318 angenommen.

Diese Säure wurde nun ebenfalls der Hitze des Porcellanofens ausgesetzt. Unter dem Mikroskope fand sich dieselbe aus lauter Krystallen bestehend, ihr spec. Gew. XII. war 5,7887.

Pelopsäure, die zu den vorigen Versuchen gedient hatte, wurde nochmals in Chlorid verwandelt. Ein Theil dieses Chlorids wurde unmittelbar nach seiner Bereitung, ohne also dem Einflusse der atmosphärischen Feuchtigkeit ausgesetzt gewesen zu sein, mit Wasser übergossen, damit gekocht und ausgewaschen. Die Pelopsäure erschien hiernach unter dem Mikroskope als aus lauter amorphen Stücken bestehend. Beim Glühen über der Lampe trat die Lichterscheinung sehr lebhaft hervor, wobei die Säure etwas decrepitirte. Ihre glasartige Structur war dadurch nicht verändert. Die Säure hatte nun das spec. Gew. XIII. = 6,236 bei 15°.

Diese Säure wurde hierauf eine Stunde lang dem Kohlenfeuer ausgesetzt. Sie hatte ihre Structur dadurch nicht verändert, ihre Dichtigkeit war aber bedeutend erhöht, denn sie zeigte jetzt das spec. Gew. XIV. = 6,416. Als diese Säure nun nochmals drei Stunden lang dem Kohlenfeuer ausgesetzt wurde, stieg ihr spec. Gewicht XV. auf 6,725, während sie noch immer amorph geblieben war.

Ein anderer Theil Pelopsäure, die aus demselben Chloride dargestellt war, wie die zu den Versuchen XIII—XV benutzte, setzte

man zwei Monate lang dem Einflusse der Luft aus. Der grösste Theil des Chlors entwich als Salzsäure. Die Säure liess sich gut auswaschen. Sie decrepitirte stark und zeigte dabei eine starke Lichterscheinung. Unter dem Mikroskope untersucht, erschien sie krystallinisch. Sie hatte das spec. Gew. XVI. = 6,239, was dem der amorphen Säure fast gleich ist.

Es ist schon in den früheren Arbeiten Rose's über diesen Gegenstand angegeben, dass das Pelopchlorid eine grosse Neigung hat, sich in Acichlorid zu verwandeln, und daher bei seiner Bereitung, wenn man vor das Gemenge von Säure und Kohle nicht noch eine bedeutende Schicht Kohle vorlegt, sich stets bildet und, indem es sich in der Hitze zersetzt, Pelopsäure hinterlässt. Die bei diesem Processe erhaltene Säure zeigte das merkwürdigste spec. Gewicht. Man setzte solche Säure längere Zeit der Luft aus und wusch sie aus, wobei das Waschwasser noch bedeutende Mengen Salzsäure aufnahm, indem noch unzersetztes Acichlorid darin enthalten war. Unter dem Mikroskope erschien sie aus lauter nadelförmigen Krystallen bestehend. Sie war sehr voluminös und hatte unter allen das niedrigste spec. Gew. XVII. = 5,495 bei 15°. Als diese Säure dann noch eine Stunde lang im Kohlenfeuer geglüht wurde, stieg bei unveränderter mikroskopischer Beschaffenheit das spec. Gewicht auf XVIII. = 5,566.

II. Pelopsäure aus dem nordamerikanischen Columbit. Dieses Mineral enthält bei Weitem weniger von der Säure als der Columbit von Bodenmais. Zur Untersuchung stand nur die Quantität von einem halben Gramm zu Gebote, weshalb die Bestimmungen des spec. Gewichts bei diesem Minerale nicht die Genauigkeit der vorigen Resultate erhalten konnten.

Die Pelopsäure wurde durch Aussetzen vom Chlorid, mehrere Wochen hindurch, an die feuchte Luft dargestellt. Sie wurde ausgewaschen und über der Lampe so lange geglüht, bis sich die Lichterscheinung zeigte. Die Säure hatte das spec. Gew. XIX. = 6,098. Diese Säure wurde nun dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt, sie sinterte dabei zusammen und bestand, unter dem Mikroskope gesehen, aus grösseren Krystallen, deren spec. Gewicht XX. = 6,17 war.

Bei Durchsicht der ganzen Versuchsreihe findet man, nun, dass die Pelopsäure, ebenso wie die Niobsäure, je nachdem sie verschiedenen Temperaturen ausgesetzt war, ein anderes spec. Gew. hat. Rose unterscheidet drei bestimmte Zustände der Dichtigkeit, gerade wie bei der Niobsäure: der eine ist der amorphen und zwei andere der krystallisirten eigen.

Der amorphe und erste krystallinische Zustand zeigt je nach der Behandlung ein höheres oder niederes spec. Gewicht, während die Dichte des zweiten krystallinischen Zustandes constant ist. Im amorphen Zustande nahm die Säure XIII. vom spec. Gew. 6,236 durch einstündiges Glühen im Kohlenfeuer an Dichte zu, ihr spec. Gewicht wurde 6,416 und durch dreistündiges Glühen 6,725. Auch

haben die Säuren von Vers. III., VI., VIII. u. XI. alle ein hohes spec. Gewicht.

Die Dichtigkeit des ersten krystallinischen Zustandes, nämlich dessen, in welchem die Säure bei allmäligem Einflusse der Feuchtigkeit auf ihr Chlorid hervortritt, zeigt sich auch schwankend, doch liegt dieses wohl darin, dass man es hier mit Gemengen verschiedener Modificationen zu thun hatte, indem die Krystalle theilweise vielleicht nur Afterkrystalle waren. Ihre Dichte ist der der amorphen Säure oft fast gleich, wie bei den Versuchen XIII. u XVI., bisweilen aber wie bei den aus dem Acichlorid dargestellten XVII. merklich niedriger.

Der zweite krystallinische Zustand, in den die beiden vorigen in der Hitze des Porcellanofens übergehen, ist von constanter Dichte. Die Säure IV., XII, IX. haben gegnügend übereinstimmendes spec. Gewicht. Die Säure XX. stand nur in geringer Menge zu Gebote, und ihr höheres spec. Gew., als die letzt erwähnten, mag wohl von dem Beobachtungsfehler der Wägung einer kleinen Quantität herrühren. (*Poggend. Ann. Bd. XXIV. S.* 85—95.)

III. Spec. Gew. der Tantalsäure. Stellt man die Tantalsäure aus ihrem Chloride unmittelbar nach dessen Bereitung dar, so erhält man eine Säure von ganz glasartiger Structur. Setzt man dagegen das Chlorid sehr lange dem Einflusse der feuchten atmosphärischen Luft aus, ehe man es mit Wasser behandelt, so erhält man eine Tantalsäure, welche bei der Besichtigung mit dem Mikroskope eine krystallinische Structur zeigt. Beide Säuren aber, die amorphe und die krystallinische, zeigen, nachdem sie über der Spirituslampe nur so lange geglüht worden waren, bis die Lichterscheinung sich gezeigt hatte, ein fast gleiches spec. Gewicht. Die amorphe Säure hatte eine Dichtigkeit von 7,280; die krystallinische die von 7,284. — Aber diese Dichtigkeit ist nicht immer dieselbe. Andere Mengen der Säure, ebenfalls aus dem Chlorid erhalten, und über der Spirituslampe geglüht, zeigten die spec. Gew. von 7,125, von 7,028, von 7,109, von 7,039, und selbst auch von 7,529.

Wird die Tantalsäure einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, so nimmt die Dichtigkeit der Säure bedeutend zu; es gelang aber nicht, die Säure durch irgend eine Temperaturerhöhung von einer bestimmten Dichtigkeit zu erhalten, wie solches bei der Niobsäure und der Pelopsäure der Fall war.

Wird die Tantalsäure, nachdem sie über der Spirituslampe geglüht worden ist, einem Kohlenfeuer ausgesetzt, so nimmt die Dichtigkeit derselben in dem Maasse zu, als das Feuer lange gedauert hat. Durch ein sechsstündiges Kohlenfeuer vermehrte sich das spec. Gewicht einer Säure von 7,039 bis 7,851. — Wird aber die Säure der heftigsten Hitze des Porcellanofens ausgesetzt, so wurde die Dichtigkeit der Säure von 7,851 bis auf 7,783 vermindert.

Um den Einfluss der nach und nach erhöhten Temperatur auf die Dichtigkeit der Tantalsäure näher kennen zu lernen, wurde mit

einer und derselben Menge der Säure eine ausgedehnte Reihe von Versuchen angestellt.

Die Säure, aus dem Chloride dargestellt, hatte, nachdem sie über der Spirituslampe geglüht worden war, das spec. Gewicht von 7,109. Die Dichtigkeit dieser Säure vermehrte sich durch ein einstündiges Kohlenfeuer bis zu 7,274, durch ein 3½stündiges zu 7,383, durch ein 5stündiges zu 7,529, durch ein 6stündiges zu 7,536, durch ein 11stündiges zu 7,914, und durch 15stündiges Kohlenfeuer zu 7,9944. Letztere ist die grösste Dichtigkeit, welche der Säure durch eine nach und nach erhöhte Temperatur mitgetheilt werden konnte, denn als sie darauf dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt worden war, hatte sie eine geringere Dichtigkeit = 7,6508.

Die angewandte Säure war ursprünglich amorph. Sie behielt auch den unkrystallinischen Zustand bei den Dichtigkeiten von 7,274 und von 7,383; die Säure von 7,529 Dichtigkeit zeigte indessen unter dem Mikroskope schon einige Krystallgruppen.

Durch die Hitze des Porcellanofens konnte sowohl die Niobsäure als auch die Pelopsäure zu einer bestimmten Dichtigkeit gebracht werden. Dies ist indessen bei der Tantalsäure nicht der Fall. Eine aus der schwefelsauren Verbindung dargestellte Säure zeigte, nachdem sie dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt gewesen war, das spec. Gew. von 8,257, während andere Mengen der Tantalsäure, aus dem Chloride bereitet, derselben Hitze ausgesetzt, die Dichtigkeiten 7,783 und 7,6508 hatten.

Die erwähnten Bestimmungen der Dichtigkeit beziehen sich alle auf die Tantalsäure aus den Tantaliten von Finnland. Die Tantalsäure aus dem schwarzen Yttrotantal von Ytterby in Schweden, aus der schwefelsauren Verbindung dargestellt und über der Spirituslampe geglüht, zeigte das spec. von 7,43.

Die grossen Schwankungen im spec. Gewichte der Säuren des Niobs, des Pelops und des Tantals sind sehr beachtenswerth. Dem Verf. sind bei seinen mannichfaltigen Untersuchungen über die Dichtigkeiten anderer Körper nicht so starke Verschiedenheiten vorgekommen.

Aber dessen ungeachtet können die drei erwähnten Säuren durch das spec. Gewicht unterschieden werden. Denn die Schwankungen erstrecken sich nur innerhalb gewisser Gränzen, und keine dieser Gränzen berührt die andere. Die leichteste Niobsäure, die der Verf. dargestellt hat, zeigt das spec. Gew. 4,5614, die schwerste 5,262; die leichteste Pelopsäure hat die Dichtigkeit von 5,495, die schwerste von 6,725; die leichteste Tantalsäure hat das spec. Gew. von 7,022, die schwerste von 8,264. Der Unterschied zwischen der leichtesten und schwersten Pelopsäure ist daher fast ganz gleich dem zwischen der leichtesten und schwersten Tantalsäure; der Unterschied zwischen der leichtesten und schwersten Niobsäure ist hingegen ein weit geringerer.

Ein so niedriges spec. Gew., wie es Ekeberg (6,5) und Hermann (6,78) für die Tantalsäure bestimmt haben, hat Rose niemals

erhalten. (*Monatsbericht der Akademie der Wissenschaften zu Berlin. März* 1848. *S.* 161—163.)

Ueber *Cannabis indica* und *sativa*, von Edm. Decourtive.

Unter dem Namen Haschich, in Constantinopel auch Dawamesc, in Algier Madjoun, sind in der Türkei, Indien, Aegypten, Algerien u. s. w. als berauschend wirkende Latwergen bekannt, die aus der *Cannabis indica* bereitet werden. Wir haben seit 1847 bereits einige Notizen über die Wirkungen des Harzes dieser Pflanze mitgetheilt. Decourtive hat einige Untersuchungen über diese Pflanze angestellt und im Einklange mit dem früher Mitgetheilten gefunden, dass das Wirksame der in Algerien gebauten *Cannabis indica* dem Harze zugeschrieben werden muss. 0,05 Grm. des Harzes bringen denselben Effect hervor, wie 2 Grm. des Extractes aus Haschich, oder wie 15 – 20 Grm. Dawamesc, vorausgesetzt, dass dieses exotische Electuarium rein ist, d. h. nichts weiter enthält als indischen Hanf, Gewürz und Conservemasse. In Frankreich gebaute *Cannabis indica* liefert ein weniger wirksames Harz als die vorige, und dieses auch in geringerer Menge. Das Harz der in Frankreich (Bourgogne, Berry) gebauten *Cannabis sativa* hat auch dergleichen Wirkungen, aber in noch geringerem Grade.

Das Harz ist vorzugsweise in den Blättern enthalten. Die Therapie kann von diesem Harze gewiss nützlichen Gebrauch machen, und es ist sehr zu rathen, solches statt des Madjoun von Algier, Dawamesc von Constantinopel und statt der entsprechenden ägyptischen oder indischen Präparate anzuwenden, denn diese exotischen enthalten sehr oft Opium, Canthariden, Mohn, *Nux vomica*.

Nach Versuchen, die der Verf. an sich selbst und an Anderen, und mit Thieren über die Wirkung des Haschich anstellte, kann die Cannabis als Narcotium bei der Behandlung von Neurosen im Allgemeinen und in den letzten Perioden cancereuser Affectionen nützlich sein. Doch muss man sehr vorsichtig damit umgehen; der Verf. hatte Gelegenheit, zu sehen, dass zwei Hähne nach starker Dose exotischen Haschichs von einer unvollständigen Paraplegie befallen wurden. Der wirksame Stoff der Cannabis, das Cannabin, hat auch zuweilen tetanische Wirkungen, aber in geringerem Grade wie Dawamesc oder Madjoun, und in gewissen Perioden seiner Wirkung scheint es der Classe der allgemein aufregenden Stimulantia anzugehören, wie das Strychnin, die Elektricität etc. Der Haschich scheint in manchen Fällen Blutandrang nach den Lungen (*engouement sanguin du poumon*) zu verursachen. Da man dergleichen Congestionen aber durch Blutlassen dämpfen kann, so liegt darin noch kein Grund, das Mittel zu verwerfen. Nach Dr. Fabre kann es mit Nutzen bei Keuchhusten und Katarrh der Bronchien angewandt werden. Uebrigens bestätigt der Verf., dass die Wirkungen des Haschichs auf die Einbildungskraft, wie dieses davon bekannt ist, ausserordentlich ist.

Was endlich die *Cannabis indica* als Species anbetrifft, so ist der Verf., wie Andere, der Ansicht, dass sie nicht wesentlich von der *Cannabis sativa* verschieden ist. (*Compt. rend. T. XXVI. p.* 509—511.)

Ueber krystallisirtes Hydrat der schwefligen Säure, von Dopping.

Wenn man reines schwefligsaures Gas in Wasser leitet, dessen Behälter durch äusserlich angebrachtes Eis kalt erhalten wird, so scheidet sich das feste Hydrat der schwefligen Säure, sobald das Wasser mit der Säure gesättigt ist, in Krystallen aus, die sich einige Grade über dem Schmelzpuncte des Eises wieder lösen und sich bei nachherigem Abkühlen (einige Grade unter 0) wieder ausscheiden. Sie bilden dann eine aus Würfeln bestehende Krystallmasse.

Diese Krystalle haben die Zusammensetzung SO_2, HO. Man kann sie bei + 3° von der überstehenden Flüssigkeit trennen, zwischen Fliesspapier trocknen und in trocknen Gefässen aufbewahren. Zwischen + 1° u. — 2,6° fangen sie an feucht zu werden und schmelzen dann unter Entwickelung von schwefliger Säure. Lässt man sie bei + 5° über Schwefelsäure liegen, so entzieht letztere der schwefligsauren Verbindung nach und nach Wasser, so dass sie zersetzt wird.

Zur Analyse hat der Verf. die Krystalle mit Hülfe eines Trichters, und indem bei — 3° bis — 4° gearbeitet wurde, von der Flüssigkeit befreit und dann zwischen Fliesspapier ausgepresst. Sie wurden in verschlossenen Röhren bei 0° Temperatur gewogen und dann mit starkem Chlorwasser übergossen, worauf man die schweflige Säure als Schwefelsäure bestimmte. Die Analyse ergab:

SO_2	76,02	79,16	76,82	1	— 32	78,05
HO	23,98	20,84	23,18	1	— 9	21,95
	100,00	100,00	100,00		41	100,00.

(Demnach sind diese würfelförmigen Krystalle, von der Verbindung, die man nach Delarive durch Erkälten von feuchtem schwefligsaurem Gase in Blättchen, und beim Verdunsten der tropfbaren Säure als Schnee erhält, verschieden, da Delarive darin approximativ 80 p. c. Wasser fand. D. Red.)

Nach Dopping scheint noch eine andere Verbindung der schwefligen Säure mit Wasser zu existiren. Setzt man nämlich die Flüssigkeit, aus der sich das oben beschriebene Hydrat abgesetzt hat, einer Temperatur von — 6° bis — 7° aus, so erstarrt sie zu einem Haufwerke von blättrigen Krystallen. So wie sich die Temperatur dem 0 Puncte näherte, wurden die Krystalle wieder flüssig, und bei — 2° waren alle geschmolzen, wodurch sich diese Krystalle also von den erst beschriebenen unterscheiden. Dopping führt an, dass er die Verbindung Delarive's nicht habe erhalten können. (*Bull. de St. Petersb. Classe physico-math. T. VII. p.* 100—101.)

Ueber Gichtpapier, von Buchner.

Der Verf. nimmt bei der Mittheilung einer Vorschrift zum Gichtpapier von Michaleskul in Jassy Veranlassung, die folgenden Vorschriften zusammen zu stellen. 1) Bereitung nach Michaleskul: 3 Drachmen *Gum. Euphorb.*, 6 Drachmen Canthariden werden gepulvert und mit 4 Unzen Weingeist von 90° p. c. bei mässiger Digestion ausgezogen, worauf die Tinctur mit 3 Drachmen venet. Terpentin versetzt wird. Man taucht dann feines Papier in diese Tinctur, und trocknet es an der Luft. Zu Jassy fordert man solches Papier unter dem Namen „Papier Falard" oder „Papier Schemik." Nach Mohr's Pharm. univ. werden 4 Drachmen Canthariden, 1 Drachme *G. Euphorb.* mit 5 Unzen höchst rectificirten Weingeistes ausgezogen. das Filtrat erhält einen Zusatz von 1½ Unzen venet. Terpentin und 2 Unzen Colophonium, die zusammengeschmolzen und mit der Tinctur vermischt noch warm auf Papier dünn ausgestrichen werden. Nach der würtemberg. Pharmakop. werden ½ Unz. Euphorbium und ebenso viel Canthariden mit 4 Unzen höchst rectificirten Weingeistes durch achttägige Digestion ausgezogen, wonach diese Tinctur mit einer aus 7 Unzen Schiffspech, 3 Unzen Tannenharz, 3 Drachmen Terpentin und 2½ Drachmen Leinöl zusammengeschmolzenen Harzmasse so lange, bis der Weingeist verdunstet ist, im Schmelzen erhalten wird. Der Rückstand wird mittels einer Pflastermaschine auf gut geleimtes Papier ausgestrichen. Nach dem *Codex med. Hamburgens.* bleibt das Euphorbium hinweg, man zieht 4 Drachmen Canthariden mit 4 Unzen Aetherweingeist aus, löst hierin 2 Unzen Elemi, 1 Unze Tolubalsam, 1 Drachme peruvianischen Balsam und mischt diese Tinctur mit einer aus 3 Unzen Colophonium und 1½ Unzen venet. Terpentin zusammengeschmolzenen Masse, erwärmt, bis der Weingeist verflüchtigt ist, und streicht sie, wenn sie Syrupsconsistenz angenommen hat, auf Papier aus. Nach der Badenschen Pharmakop. wendet man das Harz des Seidelbastes statt der Canthariden und des Euphorbiums an, was man mittels höchst rectificirten Weingeistes aus der Seidelbastrinde auszieht und mit Aether reinigt. Von diesem Harze sollen 24 Gran mit einer aus 4 Unzen Schweinefett 6 Drachmen weissem Wachs und 4 Drachmen Wallrath zusammengeschmolzenen Fettmasse gemischt werden, worauf man Papier durch dreimaliges Ueberstreichen damit überzieht. Nach Cerutti soll das Papier nur mit einer Masse aus Schiffspech, Tannenharz, Wachs und Terpentin überzogen werden. Die neue preuss. Pharmakop. von 1826 lässt eine *Charta resinosa* durch Ueberziehen von Papier mit Schiffspech bereiten. (*Buchner's Repert. 2 B. Bd. XLIX. S.* 53—56.)

Kleinere Mittheilungen.

Ueber die zersetzende Kraft des Wasserdampfs in hoher Temperatur, von R. Tilghmann. Wasserdampf bei starker Rothglühhitze über Chlor-

strontium, Chlorbarium oder Chlorcalcium geleitet, zersetzt diese Salze sehr leicht. Salzsäure entweicht und die Basen bleiben säurefrei, der Kalk auch zugleich wasserfrei zurück. Dasselbe ist auch bei verschiedenen schwefelsauren Salzen der Fall, z. B. bei den schwefelsauren Salzen des Kalks, Baryts, Strontians und der Talkerde. Letzteres Salz giebt seine Säure an den Wasserdampf schon bei schwacher Rothglühhitze ab, schwefelsaurer Kalk erst bei starker Rothglühhitze, und schwefelsaurer Baryt bei angehender Weissglühhitze. Bei starker Weissglühhitze liess auch der basisch phosphorsaure Kalk seine Säure langsam entweichen. Schwefelsaures und salzsaures Kali und Natron wurden wesentlich leichter zersetzt, wenn man sie mit Kalk, Talkerde und namentlich mit Thonerde gemischt hatte, während sie für sich, der Flüchtigkeit ihrer Hydrate wegen, nur unvollständig zersetzt werden. Alaun zersetzt sich beim Erhitzen in Wasserdampf vollständig, und der Feldspath, dessen Formel der des Alauns ähnlich ist, wurde so weit aufgeschlossen, dass er nach der Behandlung zerstossen und mit Wasser ausgekocht, eine stark alkalische Flüssigkeit lieferte. Das mit Wasser ausgezogene Pulver gab nachher an verdünnte Schwefelsäure von sei nen beiden Basen etwas ab, so dass man beim Abdunsten der Flüssigkeit Alaun erhielt. (*Chem. Gaz.* 1848. *p.* 181.)

Ueber Verfälschung der Vanille, von C. Volcka. Der Verf. macht darauf aufmerksam, dass man bereits mit Spiritus ausgezogene Vanille mit peruvianischem Balsam bestreicht und wieder in den Handel bringt. (*Arch. der Pharm.* 2 *R., Bd. LIII.* S. 309).

Schwefelsaures Bittererde-Kali in der Mutterlauge der Kissinger Salzsoole, nach Gorup-Besanez. Der Verfasser erhielt eine Probe von sehr gut ausgebildeten rhombischen Krystallen, die sich aus der Mutterlauge der Kissinger Soole ausgeschieden hatten. Die Analyse ergab, dass es das von Marcet im Seewasser und von Hausmann und Bunsen in der Schönebecker und Lüneburger Soole gefundene Doppelsalz $MgO, SO_3, KO, SO_3 + HO$ ist. (*Buchner's Repert.* 2. *R. Bd. XLIX. S.* 146—153).

Analyse eines Columbischen Goldamalgams, von Schneider. Das Amalgam fand sich in kleinen weissen erbsengrossen Kugeln auf Platinerz. Es bestand aus 5,0 p. c. Silber, 38,39 p. c. Gold, 57,40 p. c. Quecksilber. Man kann hiernach die Formel $Hg\ 12 \left.\begin{matrix}Au\\Ag\end{matrix}\right\}\ 5$ aufstellen. (*Journ. f. prakt. Chem. Bd.* 43. *S.* 317).

Anwendung der Schwimmblasen von Fischen zum Einnehmen des Leberthrans nach Dr. Rudder. Der Verf. bringt unangenehm schmeckende Arzneimittel in die Schwimmblasen kleinerer Fische, z. B. vom Gründling, Bars etc. Die Blase wird da, wo sie eingeschnürt ist, durchgeschnitten, das Oel mittelst eines Glasröhrchens hineingebracht und zugebunden. Die Schwimmblasen sollen die künstlichen Capsules ersetzen. (*Journ. de Chim. méd.* 3 *Sér. T. IV. p.* 101).

Zubereitung des Schwamms für chirurgische Zwecke. Der Schwamm vertritt die Stelle der Charpie sehr gut, wenn er gekrämpelt, oder zu Wolle zerfasert wird. Näht man ihn zwischen zwei Stücke Zeug ein, wovon das eine wasserdicht, das andere leicht durchdringlich ist, so kann er, nachdem er mit Flüssigkeiten getränkt ist, als Kataplasma dienen, das die Wärme sehr lange behält. Man kann solchen Schwamm sehr rein wieder auswaschen und von Neuem gebrauchen. (*Recueil industriel Dec.* 1847. *Dingler, polyt. Journ. Bd. CVIII. S.* 240)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld.

Pharmaceutisches Central Blatt.



28. Juni 1848. № 29.

Redaction: Dr. W. Knop.

Versuche über die Wirkung der arsenigen Säure auf den Organismus der Pflanzen, von Chatin.

Chatin hat eine Reihe von Versuchen über die Wirkung der arsenigen Säure auf Pflanzen angestellt. Es ergiebt sich daraus einerseits, dass die Säure von den Pflanzen bis zu einem gewissen Grade aus dem Boden aufgenommen wird, dass sie sich ungleichmässig in den verschiedenen Pflanzenorganen anhäuft, sowie, dass sie im Allgemeinen, auch bei geringen Gaben, giftig wirkt. Theilt man den Pflanzen nicht so viel arsenige Säure zu, dass sie davon sterben, so tritt, wenn man sie nachher auf arsenfreie Erde versetzt, eine Excretion des Giftes ein. Diese ist aber von verschiedenen äusseren Umständen abhängig. Wenn man irgend eine Pflanze nimmt, und sie, nachdem man einige ihrer Wurzeln blossgelegt hat, mit einer Lösung von arseniger Säure begiesst, die $^1/_{2000}$ Säure enthält, so bemerkt man meistens in den ersten drei Tagen noch keinen schädlichen Einfluss auf die Pflanze, und wenn solcher später eintritt, so erholt sie sich selbst nach dem Erscheinen der Symptome schwerer Erkrankung, als Aufhören des Wachsthums, Gelbwerden und Vertrocknen der Blätter, wieder.

Durch den Einfluss der arsenigen Säure färbt sich das Pflanzengewebe, und wie sich erwarten liess, zeigt sich diese Färbung zuerst in den Fasergefässen (*faisceaux fibreux*), in welche sich die aus dem Boden aufgenommene Flüssigkeit reichlich ergiesst. Bei vielen

Pflanzen, und namentlich bei den Balsaminen, sieht man diese Gefässe oftmals schon ganz schwarz, während das Innere noch ganz gesund zu sein scheint. Diese Thatsache widerstreitet daher der Behauptung von Targioni Tozzetti, dass die lebenden Pflanzen arsenige Säure gar nicht aufnehmen.

Die Wirkung des Giftes ist je nach den innern und äussern Umständen verschieden. Das Alter der Pflanzen hat auf seinen Effect weniger Einfluss als das Temperament. Die Species hat unter allen Eigenthümlichkeiten des Pflanzenlebens den grössten Einfluss. Phanerogamen sterben im Allgemeinen früher als Kryptogamen, und die Dicotyledonen früher als Monocotyledonen. *Mucor mucedo* und *Penicillium glaucum* (Schimmelpilze) vegetiren auf feuchter arseniger Säure fort. Andererseits sterben z. B. Leguminosen u. and. durch arsenige Säure oft schon nach wenigen Stunden.

Luftzug beschleunigt den Eintritt des Todes von Pflanzen, deren Wurzeln sich noch in dem arsenhaltigen Boden befinden. Verpflanzt man sie dagegen in natürliche arsenfreie Erde, so scheint er die Genesung der Pflanzen zu befördern. In ruhiger Luft verhält sich dieses umgekehrt.

Was die Feuchtigkeit der Luft anbetrifft, so entspricht ihr Einfluss dem der ruhigen Luft; Trockenheit der Luft entspricht der bewegten Luft.

Die Feuchtigkeit des Bodens modificirt die Wirkung des Giftes an und für sich. Wenn sie reichlich vorhanden ist, so beschleunigt sie sowohl die Entwickelung als auch das Verschwinden der Vergiftungssymptome, je nachdem man die Pflanze in dem vergifteten Boden stehen liess, oder sie nach der Absorption des Giftes verpflanzte.

Sonnenschein ist den mit arseniger Säure vergifteten Pflanzen immer sehr schädlich; bei Pflanzen, die ungleich beleuchtet wurden, starb der beschattete Theil immer zuletzt ab.

Erhöhung der Temperatur, aber nur innerhalb der für das Pflanzenreich erträglichen Gränzen, ist den Pflanzen, welche man in dem arsenhaltigen Boden stehen lässt, nachtheilig, den in natürliche Erde verpflanzten nützlich. Wenn der Boden aber nicht feucht ist, so erhält man die entgegengesetzten Resultate.

Wirkt die galvanische Elektricität continuirlich, so verzögert sie die Absorption der arsenigen Säure bei Pflanzen, deren Boden man mit der Lösung von arseniger Säure begossen hat. Zeigt die Pflanze aber schon Krankheitssymptome, so treten diese dadurch noch mehr hervor. Man verstärkt die Giftigkeit der arsenigen Säure, wenn man aus einer in arsenige Säure enthaltender Erde vegetirenden Pflanze elektrische Funken zieht. Man verringert die Wirkungen des Giftes, wenn man die vergifteten, auf natürlichen Boden verpflanzten Gewächse ebenso behandelt. Wendet man galvanische Elektricität in unterbrochenen Zeiträumen an, so zeigt sie gar keine Wirkung.

Der Einfluss der Jahreszeiten stellt sich so heraus, dass im

Sommer die Vergiftungssymptome schneller vorübergehen, sie erscheinen zugleich deutlicher und von geringerer Dauer, im Winter tritt das umgekehrte Verhalten ein. Frühling und Herbst stellen sich, hinsichtlich ihres Einflusses, ins Mittel zwischen Sommer u. Winter.

Die Uebereinstimmung dieser Resultate mit denen, welche die Versuche mit Licht und Wärme gaben, führt dahin, den Einfluss der Jahreszeiten lediglich als Summe der Wirkungen ihrer physikalischen Thätigkeiten zu betrachten.

Der Verf. glaubt, dass jede von den Pflanzen durchlebte Jahreszeit ihr eine besimmte Modification ertheilt, die ihren besonderen Einfluss auch fernerhin äussert, so dass die Vegetationserscheinungen bei einer älteren Pflanze alle von den Einflüssen abhängig sind, die in jeder Jahreszeit, die sie durchlebte, auf sie eingewirkt haben.

Wenn man Pflanzen untersucht, die in Tages zuvor mit arseniger Säure getränkter Erde vegetirten, so findet man das Gift in allen Pflanzentheilen aufgenommen und ungleichmässig vertheilt. Es häuft sich bei Helianthus und Rudbeckia in dem Receptaculum an, findet sich reichlich in den Blattorganen, und wird in der Frucht und in den Samen sparsamer. Auf die Aufnahme des Giftes folgt seine Elimination, und diese wird mit der Zeit, wenn die Pflanze den Eingriff in ihren Gesundheitszustand überhaupt erträgt, vollständig. Dieses Hauptresultat erleidet aber folgende Modificationen.

Die Species bringt dabei Besonderheiten mit sich. Während Lupinen u. Schminkbohnen sechs Wochen brauchen, um die Menge Arsen aus ihrem Organismus zu entfernen, die sie, ohne zu sterben, vertragen können, bedürfen die meisten anderen dicotyledonischen Kräuter dazu 3 bis 4 Monate. In Monocotyledonen findet man nach sechs Monaten noch Spuren von Arsen. Die Rennthierflechte war zwei Jahre nach dem Tränken mit Arsen noch stark arsenhaltig.

In der Jugend geht diese Excretion des Giftes rascher von Statten, als bei älteren Pflanzen; das Geschlecht hat darauf keinen Einfluss.

Bei trockner und bewegter Luft ist die Elimination rasch. Das Umgekehrte tritt bei feuchter und ruhiger Luft ein. Temperaturerhöhung beschleunigt die Absonderung ebenfalls.

Die Feuchtigkeit des Bodens ist der Excretion günstig. Anhaltendes Sonnenlicht ist ungünstig, fortwährende Dunkelheit ist nicht so günstig als Wechsel von wenig Licht mit längerer Dunkelheit.

Elektrische Funken begünstigen die Excretion, galvanische Elektricität verlangsamt sie oder ist darauf ohne Wirkung, wenn sie continuirlich oder unterbrochen angewandt wird.

Im Frühjahre und Herbste geht die Elimination am besten von Statten, dann folgt in dieser Hinsicht der Sommer und darauf der Winter. Ist der Sommer aber sehr feucht, wie der von 1845, so hat er den Vorrang vor dem Herbste.

Ueberhaupt findet man, dass alle die äusseren Bedingungen, welche die giftigen Wirkungen vermindern oder vermehren, dieselben

sind, welche die Excretion erleichtern oder erschweren. Bei einer und derselben Species geht die Excretion um so schneller von Statten, je mehr sie für die Wirkung des Giftes empfänglich ist. Die arsenige Säure verbindet sich mit den im Safte der Pflanze enthaltenen Basen. Die Wurzeln entfernen die leicht löslichen Salze dieser Säure. Man findet, wenn man den Boden bald nach der Excretion der Säure untersucht, solche Salze noch in dem Boden, in den man die Pflanze, nachdem sie der vergifteten Erde entnommen wurde, versetzt hat. Bald nachher aber geht die arsenige Säure mit Kalk unlösliche Verbindungen ein. Regen, der das ausgeschiedene arsenige Salz über die Sphäre der Absorption durch die Wurzeln hinaus fortführt, und der Uebergang der arsenigen Säure an Basen, mit denen sie unlösliche Salze bildet, sind die Ursache, dass die Säure nicht wieder resorbirt wird. Chlorcalcium ist ein Gegengift für vergiftete Pflanzen. (*Ann. de Chim. et de Phys. 3. Sér. T. XXIII. p.* 103—110.)

Ueber einige pyrophosphorsaure Doppelsalze, von Th. Fleitmann u. W. Henneberg.

Kocht man einen Ueberschuss von frischgefälltem pyrophosphorsaurem Kupferoxyd mit einer Lösung von pyrophosphorsaurem Natron, so scheiden sich aus der heiss filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten weisse krystallinische in Wasser unlösliche Krusten ab. Trennt man die Flüssigkeit davon und dampft sie noch weiter im Wasserbade ein, so scheidet sich ein schwach blauer Absatz aus, der besonders bei langsamem Abdampfen deutlich krystallinisch wird. Er ist ebenfalls in Wasser unlöslich. Ueberlässt man die von diesem zweiten Salze getrennte Mutterlauge dem freiwilligen Verdunsten, so scheidet sich eine Zeit lang pyrophosphorsaures Natron in Krystallen, und endlich, wenn die Lösung Syrupsconsistenz angenommen hat, noch ein drittes Kupferdoppelsalz in blauen, zu warzenförmigen Gruppen vereinigten Krystallen aus. Wie die nachfolgenden Analysen zeigen, sind das zweite und dritte Salz die von Persoz (Centralbl. 1847. S. 610) beschriebenen und analysirten, das zweite ist nämlich das Salz $2\ NaO, PO_5 + 2\ CuO, PO_5 + 12\ HO$, und das dritte Salz $3\ (2\ NaO, PO_5) + 2\ CuO, PO_5 + 24\ HO$. Das erste Salz ist noch eine neue Verbindung dieser Reihe. Alle drei Salze schmelzen beim Glühen. Ihre Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dass man aus der salzsauren Lösung das Kupfer durch Schwefelwasserstoff fällte und in den gekochten Filtraten die Phosphorsäure durch ein Magnesiasalz bestimmte. Nach dem Eindampfen und Verjagen des Salmiaks entfernte man die überschüssige Talkerde durch Baryt oder auch durch Glühen mit Quecksilberoxyd, wenn sie in einer Chlorverbindung vorhanden war, und bestimmte das Natron als Chlornatrium.

I. Das Doppelsalz $3\ (2\ CuO, PO_5) + 2\ NaO, PO_5 + 7\ HO$ (bei 100° getrocknet) ist das erste der drei oben genannten Salze.

der Wassergehalt des krystallisirten Salzes wurde nicht bestimmt, weil das Salz äusserst leicht verwittert. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ist:

CuO	36,36	6	36,58
NaO	9,98	2	9,52
PO	—	4	44,23
HO	9,59	7	9,67
			100,00.

II. Das Doppelsalz 3 (NaO, CuO, PO$_5$) + 2 HO (bei 100 getrocknet) und NaO, CuO + PO$_5$ (geglüht) ist das zweite der oben genannten Salze. Die folgenden Resultate der Analysen führen zu den hier vorangestellten Formeln, welche mit der von Persoz gegebenen bis auf den Wassergehalt übereinstimmen. Das von Persoz analysirte Salz war nicht getrocknetes krystallisirtes, während man die nachstehende Analyse I. mit bei 100° getrocknetem, die Analyse II. mit geglühtem Salze anstellte. Es wurden gefunden:

I. Im wasserhaltigen Salze.		II. Im wasserfreien Salze.	
CuO	26,70	CuO	27,82
NaO	20,85	NaO	21,73
PO$_5$	48,42	PO$_5$	50,45
HO	4,03		

welche Zahlen mit der Berechnung nach der Formel übereinstimmen.

III. Das Doppelsalz 2 CuO, PO$_5$ + 3 (2 NaO, PO$_5$) + 4 HO (bei 100° getrocknet) und 2 CuO, PO$_5$ + 3 (2 NaO, PO$_5$) (geglüht) ist das dritte der bereits oben genannten. Persoz fand im nicht getrockneten Zustande auf dieselbe Menge pyrophosphorsauren Natrons und Kupferoxyds 24 At. Wasser. Die Verff. fanden durch die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes 5,86 p. c. Wasser (die Rechnung nach der angegebenen Formel erfordert 6,10 p. c.), und bei der des geglühten Salzes:

CuO	52,16	2	14,34
NaO	33,66	6	33,61
PO$_5$	52,16	4	52,05
			100,00.

Dieses Salz hat man auch in der kalten Auflösung von pyrophosphorsaurem Kupferoxyd in pyrophosphorsaurem Natron, denn man brauchte zur Fällung einer Kupferoxydlösung 69 Th. pyrophosphors. Natron und zur Auflösung des entstandenen Niederschlags 204 Th. desselben. Das Verhältniss 69 : 204 ist fast genau 1 : 3, so dass hierdurch das Verhältniss von 1 Aeq. pyrophosphors. Kupferoxyd auf 3 Aeq. pyrophosphorsauren Natrons bestimmt wird.

Digerirt man Kupferoxydhydrat mit einer Lösung von saurem pyrophosphors. Natron, so erhält man schon in der Kälte eine blaue Lösung, während ein Theil des Kupferoxydhydrates sich in ein weisses Pulver verwandelt. Dieses, mit einem grossen Ueberschusse von Natronsalze dargestellt, enthielt bei 100° getrocknet 9,5 p. c. Wasser und im geschmolzenen Zustande 41,85 p. c. Kupferoxyd. Diese

Zahlen stimmen mit der Zusammensetzung des unter I. beschriebenen Salzes, und es scheint demnach folgende Zersetzung in der letzterwähnten Darstellung desselben eingetreten zu sein: 8 (NaO, HO, PO_5) + 8 CuO = 3 $(2\,CuO, PO_5)$ + 2 NaO, PO_5 u. 3 $(2\,NaO, PO_5)$ + 2 CuO, PO_5.

Die Verff. haben auch das von PERSOZ beschriebene Doppelsalz von pyrophosphorsaurem Eisenoxyd und pyrophosphorsaurem Natron dargestellt. Pyrophosphorsaures Eisenoxyd wurde mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge von pyrophosphorsaurem Natron gekocht und das gebildete Salz aus der Flüssigkeit durch Zusatz von Weingeist ausgeschieden. PERSOZ hat es (s. Centrbl. 1847. S. 611) nur in gelöster Form erhalten und seine Bestandtheile durch Titriren bestimmt. Die Verff. fanden durch die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes die nachstehenden Resultate, die zu derselben Formel $2\,Fe_2O_3$, $3\,PO_5$ + 2 $(2\,NaO, PO_5)$ + 7 HO führen, die PERSOZ für das Verhältniss der beiden fixen Bestandtheile dieses Doppelsalzes fand:

Fe_2O_3	22,42	2	22,63
NaO	—	4	17,54
PO_5	51,12	5	50,92
HO	9,19	7	8,91
			100,00.

(*Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. LXV. S.* 387—393.)

Analyse des Mineralwassers von Mondorff, von P. J. van KERCKHOFF.

In der Nähe des Dorfes Mondorff bei Luxemburg hat eine Gesellschaft einen Bohrversuch auf Steinsalz anstellen lassen. Wiewohl der Versuch in dieser Beziehung ohne Erfolg blieb, so hat man durch das Bohrloch eine reiche artesische Quelle aufgeschlossen und in wissenschaftlicher Beziehung Gelegenheit gehabt, zur Kenntniss der geognostischen Beschaffenheit des Landes sehr schätzbare Beiträge zu sammeln.

Das Bohrloch hat nach einer fünfjährigen Arbeit eine Tiefe von 730 Meter erreicht, es ist demnach noch bei Weitem tiefer, als das zu Grenelle, was 547 Meter und selbst tiefer, als das zu Neusalzwerk bei Minden, das Ende 1845 eine Tiefe von 693 Metern hatte. Die mittels dieses Bohrloches aufgeschlossene Quelle, deren Wasser vom Verf. analysirt ist, ist sehr ergiebig, sie liefert in jeder Minute 606 Liter Wasser.

Das Bohrloch ging die ersten 54,11 Meter durch die Liasformation, die darauf folgenden 206,02 Meter durch die Keuperformation, die folgenden 137,29 Meter durch die Muschelkalkformation, dann 316,34 Meter durch die Formation des bunten Sandsteins und endlich noch 16,24 Meter in Grauwacke, wonach es die oben angegebene Tiefe von 730 Meter erreicht hatte. (Freunde der Geognosie müssen wir auf die specielleren Angaben des Originals verweisen. D. Red.)

Die Temperatur der Quelle, die sich aus diesem Bohrloche ergiesst, wurde am 12. Jan. 1848 mit Hülfe von zwei Ausflussthermometern, die bis zu einer Tiefe von 502 Metern hinuntergelassen wurden, gemessen. Beide Thermometer zeigten, nachdem sie eine Stunde lang im Bohrloche verweilt hatten, eine Temperatur von 24,75° übereinstimmend. Dieselbe Temperatur hatte das Wasser auch am Ausflusse. Die Lufttemperatur war an jenem Tage 0° C. Doch hat die Temperatur der Luft keinen Einfluss auf die der Quelle, da man am 29. Juni 1847 die Temperatur am Ausflusse der Quelle gleichfalls zu 24,75° gefunden hatte. Diese Temperatur, von der das Wasser beim Aufsteigen aus der Tiefe, wie die Uebereinstimmung derselben mit der am Ausflusse zeigt, gar keinen Verlust erlitten hat, ist geringer als die jener Tiefe entsprechende Wärme.

Das zur Analyse verwendete Wasser war unmittelbar aus dem Bohrloche beim Ausflusse entnommen und in vollkommen angefüllten gut verschlossenen Flaschen fortgeschafft. Sein spec. Gew. war bei 21° = 1,01134. Beim Ausflusse ist das Wasser vollkommen klar, es trübt sich bald durch Ausscheidung kleiner Bläschen und setzt einen bräunlichgelben Niederschlag ab. Blaues Lackmuspapier wird nur wenig von dem Wasser geröthet und nimmt nach dem Aussetzen an die Luft seine ursprüngliche Farbe wieder an. Das gekochte Wasser hat keine Reaction auf Lackmus. Der Analyse zufolge enthält diese Quelle

In 100 Gewichtstheilen:		In einem Liter:	
Feste Bestandtheile:			Grammen.
Chlornatrium	0,8721200	Chlornatrium	8,8407
Chlorkalium	0,0205900	Chlorkalium	0,2082
Chlorcalcium	0,3166000	Chlorcalcium	3,2017
Chlormagnesium	0,0424000	Chlormagnesium	0,4288
Brommagnesium	0,0098900	Brommagnesium	0,1000
Iodmagnesium	0,0000095	Iodmagnesium	0,0001
Schwefels. Kalk	0,1641500	Schwefels. Kalk	1,6600
Kohlens. Kalk	0,0085500	Kohlens. Kalk	0,0865
Kohlens. Magnesia	0,0006400	Kohlens. Magnesia	0,0065
Kohlens. Eisenoxydul	0,0022500	Kohlens. Eisenoxydul	0,0227
Kieselsäure	0,0007200	Kieselsäure	0,0072
Arsenige Säure	0,0000270	Arsenige Säure	0,0002
Antimonige Säure	0,0000130	Antimonige Säure	0,0001
	1,4379595.	und	
Gase:			Cubikcentimeter.
Freie Kohlensäure	0,00806	Kohlensäuregas	40,5
Stickstoff	0,00228.	Stickstoffgas	18,3
In unwägbarer Menge		Mangan	Spuren.
Mangan	(Spuren)	Kupfer	Spuren.
Kupfer	(schwache Spuren)	Zinn	Spuren.
Zinn	„ „	Organische Stoffe	Spuren.
Organische Stoffe	„ „		

In einem preussischen Pfunde = 7680 Gran sind enthalten:

	Grane.		Grane.
Chlornatrium	66,9800	Kieselsäure	0,0500
Chlorkalium	1,5800	Arsenige Säure	0,0002
Chlorcalcium	24,3100	Antimonige Säure	0,0001
Chlormagnesium	3,2500		Cubikzoll.
Brommagnesium	0,7600	Kohlensäuregas	1,06
Iodmagnesium	0,0007	Stickstoffgas	0,47
Schwefels. Kalk	12,6100	Mangan	Spuren.
Kohlens. Kalk	0,6600	Kupfer	Spuren.
Kohlens. Magnesia	0,0500	Zinn	Spuren.
Kohlens. Eisenoxydul	0,2200	Organische Stoffe	Spuren.

Das Gas, welches sich beim Zutagekommen des Mineralwassers in reichlicher Menge entwickelt und ein Gemenge von viel Stickstoff mit wenig Kohlensäure ist, bringt wenigstens in den oberen Theilen des Bohrloches ein starkes Wallen hervor, das wohl mit dazu beiträgt, die aufgelöst bleibende Kohlensäure zu verringern. Indem nämlich der Stickstoff unter einem geringeren Drucke nicht mehr in seiner ursprünglichen Menge in Lösung bleibt, sondern sich entwickelt, verursacht er einen gleichzeitigen Verlust von Kohlensäure, wenn auch diese letztere nicht bis zur Sättigung vorhanden ist.

Dass die aus dem Wasser, welches unter solcher Gasentwickelung beim Ausfluss geschöpft wurde, erhaltene Stickstoffmenge die des Maximums sein muss, welches bei einer Temperatur von 24,75° C. in ihm enthalten sein kann, liegt klar vor Augen. Da nun nach Bischof's Versuchen das der atmosphärischen Luft ausgesetzte Wasser (also bei einer mittleren Temperatur, die 10° C. wohl nicht übersteigen wird) durchschnittlich 3,4 p. c. seines Volumens Stickstoffgas enthält, im Mondorffer, 24,75° C. warmen Wasser aber nur 1,8 p. c. gefunden worden sind, so lässt sich allerdings eine bedeutende Stickstoffgasentwickelung ohne weitere Annahme erklären, als die, dass dieses Gas von der durch atmosphärische Niederschläge gelösten Luft herstamme. Das ursprünglich ebenfalls gelöste Sauerstoffgas scheint in den durchströmten Erdschichten gänzlich zur Oxydation verwendet worden zu sein, wahrscheinlich von Eisenoxydulverbindungen, deren bedeutende Menge in einigen Schichten, besonders in dem Dolomit von 260 Metern Tiefe, wirklich auffallend ist, während keine erheblichen Spuren organischer Substanzen im Wasser aufzufinden sind. (*Journ. f. prakt. Chem. Bd.* 43. *S.* 350—368.)

Ueber die Producte der Einwirkung von Schwefelsäure auf Gusseisen, von Sandrock.

Man hat bekanntlich angegeben, dass sich unter den Producten, die bei der Einwirkung von Säuren auf Gusseisen entstehen, Körper finden, die sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung denen der or-

ganischen Chemie anschlössen. In dem Rückstande soll sich eine humusartige Materie und unter den gasförmig entweichenden ein ölartiger Stoff finden. Bei den in Folgendem beschriebenen Versuchen mit Schwefelsäure erhielt man einen solchen humusartigen Körper nicht und blieb die Existenz eines flüchtigen Oels unter den gasförmigen Producten zweifelhaft. Im Verlaufe dieser Untersuchungen hat der Verf. noch einige Beobachtungen über die Auflöslichkeit des Eisenoxyds in Kalilauge gemacht, welche durch die Gegenwart der Kieselsäure im Kali bedingt zu sein scheint.

Gasförmige Producte. Die Gase, die sich bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Gusseisen bildeten, waren Wasserstoff, Arsenwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure. Letztere beiden Gase zersetzen sich in dem Gemenge mit den übrigen nicht so bald, so dass sie neben einander existirend nachgewiesen werden konnten. Um das in Rede stehende flüchtige Oel zu erhalten, wurde eine von Kastner angegebene Methode seiner Darstellung befolgt, man behandelte 10 Pfd. Gusseisen in einem Kolben mit verdünnter Schwefelsäure, leitete das übelriechende Gas 24 Stunden lang durch eine Vorlage und hierauf durch Alkohol. Dieser hatte nach Beendigung des Versuchs den Geruch des Gases in hohem Grade angenommen. Bei Zusatz von seinem Vierfachen Wassers wurde er trübe, blieb indessen halbdurchsichtig und setzte nur wenige Flocken ab. Er reagirte sauer. Salpetersaures Silberoxyd trübte ihn etwas, die darüberstehende Flüssigkeit bräunte sich selbst bei zerstreutem Lichte sehr bald, wie bei Gegenwart einer organischen Materie. Essigsaures Blei trübte den Alkohol ebenfalls. Man behandelte hierauf den grösseren Theil des Weingeistes mit Holzkohle, welche den abfiltrirten Alkohol auch bei wiederholter Behandlung nicht völlig von seinem knoblauchähnlichem Geruche befreite. Die Kohle wurde darauf mit Salzwasser der Destillation unterworfen. In der übergegangenen Flüssigkeit, die den Geruch des Alkohols hatte, fand man keine Spur eines ätherischen Oels, sie enthielt etwas Alkohol. Salpetersaures Silber, das man dazusetzte, brachte sehr bald eine Bräunung hervor, die Flüssigkeit wurde dadurch geruchlos, und es zeigte sich, dass sie Phosphor- und Arsenwasserstoff enthielt. Durch Wasser wurde dieses Destillat nicht mehr getrübt, und dem Körper, welcher zuvor eine Trübung beim Wasserzusatze bedingte, kommt daher nicht die Reaction der Bräunung bei Zusatz von Silberlösung zu.

Es ist vorhin angegeben, dass der Weingeist nach dem Durchleiten des Gases saure Reaction angenommen hatte. Er enthielt schweflige Säure. Die Trübung dieses Alkohols durch Wasserzusatz hat man ebenfalls als Beweis der Existenz eines flüchtigen Oels benutzt. In diesem Falle war der durch Wasser ausgeschiedene Körper Schwefel, der sich bekanntlich etwas in Weingeist auflöst. Dampft man den Weingeist mit Kalilauge versetzt ab, so findet man nachher Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali in der Lösung.

Bei anderen Versuchen leitete man das Gas, was sich bei Ein-

wirkung von Schwefelsäure auf Gusseisen entwickelte, durch Bleiessig und hierauf durch Kalilauge. Bei langsamer Operation entstand hierbei ein weisser und bei stärkerer Gasentwickelung mit diesem zugleich ein schwarzbrauner Niederschlag. Das auf einem Filter gesammelte Gemenge der beiden Niederschläge löste sich in kalter verdünnter Salpetersäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung auf. Beim Kochen der Säure mit dem Niederschlage schied sich schwefelsaures Blei aus. Nachdem das Gas auf solche Weise vom Schwefelwasserstoff und von der schwefligen Säure, welche den weissen Niederschlag in der Bleilösung gegeben hatte, befreit war, hatte es den knoblauchartigen Geruch unverändert beibehalten. Als es hierauf durch ein glühendes Rohr geleitet wurde, setzte es Arsen und Phosphor ab. Kohle schied sich dabei nicht aus, das nach dem Glühen entweichende Gas war indessen nicht völlig geruchlos.

Aus diesen Versuchen geht nun hervor, dass hier von der Bildung eines flüchtigen Oels nicht die Rede sein konnte, und dass es ferner Untersuchung bedarf, um über die Existenz desselben zu entscheiden.

Der graphitähnliche Rückstand, der bei der Auflösung des Eisens in Schwefelsäure bleibt, bekommt nach dem Auswaschen mit Wasser und nach dem Trocknen eine röthliche Farbe. Er stellt dann eine leichte pulverförmige Masse dar, in welche metallisch glänzende Flittern, die vom Magnete gezogen werden, eingemengt sind. In dieser Masse sollte sich nun der humusartige Körper finden. Sie ist in Wasser und Weingeist unlöslich, Salzsäure zieht Eisen daraus aus. Kocht man sie mit Kalilauge, so läuft eine, wie durch huminsaures Kali, tief braunroth gefärbte Flüssigkeit durch das Filter. In dieser Lösung ist aber keine Spur von einem huminartigen Körper enthalten. Bei Zusatz von Salmiaklösung scheidet sich ein röthlich gelbes Gemisch von Eisenoxyd und Kieselerde und wenig Thonerde aus. Uebersättigt man die Kalilösung mit einer Säure, so wird eine eisenhaltige Kieselsäure gefällt, aus der man das Eisen nur durch längeres Kochen mit Salzsäure entfernen kann. Ausser diesen Substanzen findet man in der Kalilösung noch etwas Schwefelsäure und Schwefel, aber durchaus keinen Körper von organischer Natur. Um dieses mit grösserer Sicherheit darzuthun, wurde eine Quantität des Rückstandes bei 100° getrocknet und der trocknen Digitation unterworfen; auch hierbei erhielt man durchaus keine Produkte, die auf die Gegenwart einer organischen Substanz einen Schluss gestattet hätten.

In dem Rückstande von der Behandlung des Eisens mit Schwefelsäure, fanden sich daher im Ganzen: Kohle, Polycarburet vom Eisen, Kieselerde, basisch schwefelsaures Eisenoxyd, Eisenoxydhydrat, das beim Auswaschen des Polycarburets sich gebildet hatte und Spuren von Schwefel und Thonerde.

Löslichkeit des Eisens in Kalilauge. Bei diesen Versuchen wurde der Verf. darauf geführt, dass die in neuerer Zeit häufiger besprochene Thatsache, dass sich unter Umständen Eisenoxyd

in Kalilauge löse, von dem gewöhnlichen Kieselsäuregehalte derselben abhängig sei. Angestellte Versuche lehrten, dass bei grösserem Zusatze von Kieselsäure sich mehr Eisenoxydhydrat in der Lauge auflöst, wennschon man keine so tief gefärbte Flüssigkeit erhielt, wie bei Behandlung jenes Rückstandes vom mit Schwefelsäure behandelten Gusseisen. Kocht man indessen, statt des Eisenoxydhydrates, basisch schwefelsaures Eisenoxyd mit Kali, so nimmt die Flüssigkeit eine tief rothe Farbe an und es wird weder durch ferneren Zusatz von Kalilauge noch durch Wasser Eisenoxyd aus der Lösung ausgeschieden. (*Arch. d. Pharm.* 2 *R. Bd. LIV. S.* 1—8.)

Ueber Kupfereisencyanür und Kaliumkupfereisencyanür, von Rammelsberg.

Das Kupfereisencyanür erhält man nur dann rein, wenn man es durch Eintröpfeln einer Auflösung von Wasserstoffeisencyanür in die eines Kupferoxydsalzes (essigs. oder schwefels. Kupferoxyd) darstellt. Die auf solche Weise erhaltene über Schwefelsäure getrocknete Verbindung hinterliess beim Glühen 51,04 p. c. eines Gemenges von Eisen- und Kupferoxyd. Es enthält daher in diesem Zustande 7 At. Wasser, wie die folgende Rechnung zeigt:

	2 Cu Cy + Fe Cy.				2 Cu Cy + Fe Cy. + 7 HO.
Kupfer	37,40	= 46,85	Kupferoxyd	Kupfer	} 72,9 = 51,4 $CuO + Fe_2O_3$
Eisen	16,56	= 23,66	Eisenoxyd	Eisen	
Cyan	46,04	= —		Cyan	
	100,00	70,51		Wasser	27,1.

Nachdem verschiedene Proben von Kupfercyanür im Wasserbade getrocknet waren, hinterliessen sie nach dem Glühen am Luftzutritte 61,62; 62,86; 64,64 p. c. Oxyde, woraus hervorzugehen scheint, dass 2—3½ At. Wasser in der im Wasserbade getrockneten Substanz zurückblieben. Bei 130—150° wird sie, ohne zuvor ihr Wasser vollständig abgegeben zu haben, zersetzt.

Die zuerst von Mosander gemachte Erfahrung, dass Kupfereisencyanür und Kaliumeisencyanür sich mit einander verbinden können, ist gegenwärtig allgemein bekannt. Tröpfelt man die Lösung eines Kupfersalzes in die von überschüssigem Kaliumeisencyanür, so erhält man einen rothen Niederschlag, der nach der Analyse von Rammelsberg 2 At. Wasser enthält, die erst bei einer Temperatur über 100° entweichen. Diese Verbindung schmilzt in der Hitze unter Zersetzung. Die Analyse derselben führte zu der Formel: 2 Cu Cy + Fe Cy + K Cy + Fe Cy + 2 HO.

Kupfer	17,15	2	17,04
Eisen	16,28	2	15,09
Kalium	19,95	1	21,05
Cyan	—	5	41,98
Wasser	—	2	4,84
			100,00.

Der Umstand, dass der Kaliumgehalt zu niedrig ausfiel, liegt wohl darin begründet, dass der Verbindung etwas Kupfereisencyanür beigemengt war. Dieses Doppelsalz ist von Mosander als wasserfrei beschrieben.

Ein anderes Kaliumkupfereisencyanür wurde erhalten, als man umgekehrt verfuhr und in die Lösung eines grossen Ueberschusses von schwefelsaurem Kupferoxyd nach und nach Kaliumeisencyanür eintröpfelte. Der Niederschlag wurde so lange ausgewaschen, bis er frei von Schwefelsäure war.

Nach dem Austrocknen im Exsiccator erschien die Verbindung braunroth. Bis 100° erhitzt verlor sie in einem Versuche 10,97 p. c. und nahm eine blaue Farbe an. Bei der Zersetzung mit Schwefelsäure wurden: 24,86 p. c. Kupfer, 12,98 Eisen u. 2,91—2,96 Kalium erhalten. Hieraus ergiebt sich, dass 1 At. Kaliumkupfereisencyanür mit 9 At. Kupfereisencyanür verbunden ist. Vergleicht man die hiernach berechneten Zahlen mit den vorbin angeführten gefundenen, so erhält man:

	Ber.	Gef.
Kupfer	25,70	24,86
Eisen	12,52	12,98
Kalium	3,18	2,94
Cyan	34,84	—
Wasser	23,76	—
	100,00.	

Hiernach ist die Formel dieser Verbindung:

$$2\ Cu\ Cy + Fe\ Cy + 2\ K\ Cy + Fe\ Cy + 2\ HO + 9\ (2\ Cu\ Cy + Fe\ Cy + 7\ HO).$$

(*Poggend. Ann. Bd. LXXIV. S.* 65—67.)

Kleinere Mittheilungen.

Anwendung des wolframsauren Natrons nach R. Oxland. Nach der Patentbeschreibung des Verf. (Chemiker in Plymouth) kann das wolframsaure Natron sowohl für sich, als mit Säuren in der Wollenfärberei als Beizmittel statt der Zinnpräparate dienen. Um Wolle zu färben, kocht man dieselbe z. B. in einer Flüssigkeit, die man durch Auflösen von wolframsaurem Natron und Zusatz von so viel Salpetersalzsäure, dass letztere etwas überschüssig ist, erhalten hat, hiernach folgt das Kochen in der Färbeflotte. Man kann auch diese Auflösung mit der Färbeflotte mischen und das Tuch ohne Weiteres nach der gewöhnlichen Reinigung, darin kochen. Das wolframsaure Natron gewinnt der Verf. durch Schmelzen der Erze mit einer ihrem Wolframsäuregehalte entsprechenden Menge kohlensaurem Natron, Auslaugen u. s. w. (*Dingler. polyt. Journ. Bd. CVIII. S.* 186—189.)

Unauslöschliche Tinte, nach Redwood. Unter den vielen dazu bereits gegebenen Vorschriften mag auch noch die folgende ihren Platz finden, welche, wie die mehr rationelle Zusammensetzung hinsichtlich der Hauptbestandtheile schon vermuthen lässt, besonders empfehlenswerth sein soll, auch den Vortheil gewährt, dass man die damit zu zeichnende Wäsche nicht erst mit einer iodahaltigen Flüssigkeit

vorzubereiten braucht. Man fällt 31 Grm. salpetersaures Silber mit 50 Grm. kohlensaurem Natron, wäscht das kohlensaure Silber aus und reibt es dann mit Wasser, das 11 Grm. Weinsäure enthält, zusammen, bis es nicht mehr braust. Das gebildete weinsaure Silber löst man in der genügenden Menge Ammoniak. Hierauf fügt man 15 Grm. Orseille, 16 Grm. Zucker, 50 Grm. Gummi arabicum und so viel Wasser dazu, dass das Ganze 200 Grm. wiegt. (*Journ. de Chim. et de Pharm. 3 Sér. T. XIII. p.* 819.)

Aschenbestandtheile der Kaffeebohne nach Thomas J. Herapath. Der Verf. hat eine Analyse der Asche von den feinsten westindischen Kaffeebohnen angestellt, deren Zweck war, danach den Dünger für die westindischen Kaffeeplantagen einzurichten. Die Bohnen hinterliessen bei 105° getrocknet 3,3 p. c. Asche, diese gab bei der Analyse in 100 Th.

	Resultat der Analyse.	Nach Abzug der Kohlensäure.
Phosphorsäure	18,273	19,801
Schwefelsäure	0,224	0,244
Kali	15,238	16,512
Natron	6,264	6,787
Chlornatrium	0,600	0,645
Kohlensaurer Kalk	3,838	2,329
Schwefelsaurer Kalk	11,515	5,942
Phosphorsaurer Kalk (3bas.)	1,616	1,751
Kieselsäure	42,022	45,551
	0,404	0,438
	100,000.	100,000.

Dieser Analyse zufolge nimmt die Production von einer Tonne trockner Kaffeebohnen folgende Mengen der Bestandtheile aus dem Boden in Anspruch: 27 Pfd. 14½ Unze (engl.) Phosphorsäure, 13½ Unze Schwefelsäure, 11 Pfd. 4 Unzen Kali, 4 Pfd. 10 Unzen Natron, 7 Unzen Chlornatrium, 18 Pfd. 14 Unzen Kalk, 4 Pfd. 1 Unze Magnesia, 5 Unzen Kieselsäure, zusammen 68 Pfd. 5 Unzen Asche. (*Chemic. Gaz.* 1848. *p.* 159—161.)

Selen im Iodkalium, nach de Tiez. Der Verf., Pharmaceut zu Saint-Gilles-lez-Bruxelles hat in einem Iodkalium Selen nachgewiesen. (*Journ. de Chim. méd.* 3 *Sér. T. IV. p.* 202).

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch Leopold Voss in Leipzig zu beziehen.

---

ratum. — S. praecipitatum. — S. sublimatum. — Syrupus Althaeae. — S. Amygdalarum. — S. Balsami Peruviani. — S. Cerasorum. — S. Capitum Papaveris seu Diacodion. — S. Chamomillae. — S. Cinnamomi. — S. communis. — S. Corticis Aurantii. — S. Croci. — S. Florum Aurantii. — S. Glycyrrhizae. — S. Ipecacuanhae. — S. Rhei. — S. Rhoeados. — S. Rubi Idaei. — S. Senegae. — S. Sennae cum Manna. — S. simplex. — S. Spinae cervinae. — S. Succi Citri. — S. Violarum. — S. Zingiberis. — Tacamahaca. — Tamarindi. — Tartarus ammoniscatus. — T. boraxatus. — T. crudus. — T. depuratus crystallisatus. — T. depuratus pulverisatus. — Terebinthina cocta. — Terebinthina communis. — T. laricina. — Tinctura Absynthii. — T. Aconiti. — T. Aloës. — T. amara. — T. Arnicae. — T. aromatica. — T. aromatica acida. — T. Asae foetidae. — T. Benzoës. — T. Benzoës composita. — T. Calami. — T. Calami composita. — T. Cantharidum. — T. Capsici annui. — T. carminativa Wedelii. — T. Cascarillae. — T. Castorei. — T. Castorei aetherea. — T. Castorei Canadensis. — T. Castorei Canadensis aetherea. — T. Catechu. — T. Chinae composita. — T. Chinae simplex. — T. Cinnamomi. — T. Colocynthidis. — — T. Conii. — T. Corticis Aurantii. — T. Croci. — T. Digitalis. — T. Ferri acetici aetherea. — T. Ferri pomati. — T. Galbani. — T. Gentianae. — T. Guajaci ammoniacata. — T. Jodi. — T. Ipecacuanhae. — T. kalina. — T. Laccae. — T. Lobeliae. — T. Moschi. — T. Myrrhae. — T. Nicotianae. — T. Opii benzoica. — T. Opii simplex. — T. Pimpinellae. — T. Pini composita. — T. Ratanhiae. — T. Resinae Guajaci. — T. Rhei aquosa. — T. Rhei vinosa. — T. Rosarum acidula. — T. Scillae. — T. Seminis Colchici. — T. Stramonii. — T. Valerianae. — T. Valerianae aetherea. — T. Vanillae. — Tragacantha. — Trochisci bechici. — T. Ipecacuanhae. — Unguentum basilicum. — U. basilicum fuscum disp. — U. Cantharidum. — U. cereum. — U. Cerrussae. — U. Cerrussae camphoratum. — U. Elemi. — U. Hydrargyri album, cinereum, citrinum, rubrum. — U. Kalii jodati. — U. Mezerei. — U. oxygenatum. — U. Plumbi. — U. Rorismarini compositum. — U. rosatum. — U. Stibio-Kali tartarici. — U. sulphuratum compositum. — U. sulphuratum simplex. — U. Terebinthinae. — U. Zinci. — Vanilla. — Veratrium. — Vinum camphoratum. — U. Gallicum album. — V. Madeirense. — V. martiatum seu ferruginosum. — V. Radicis Colchici. — V. Seminis Colchici. — V. stibiatum. — Viscum album. — Zibethum. — Zincum. — Z. aceticum. — Z. chloratum. — Z. cyanatum. — Z. ferro-cyanatum. — Z. oxydatum. — Z. sulphuricum. — Z. Valerianicum.

Reagentien: Acetum concentratum. — Acidum hydrochloratum. — A. nitricum. — A. sulphuricum. — A. sulphuricum dilutum. — A. tartaricum. — Aether. — Ammoniacum carbonicum. — A. oxalicum. — Aqua Calcariae. — A. hydrosulphurata. — Argentum nitricum. — A. sulphuricum. — Baryum chloratum. — Baryta nitrica. — Charta exploratoria coerulea, rubra. — Cuprum sulphuricum. — Ferro-Kalium cyanatum flavum, rubrum. — Ferrum sulphuratum. — Ferrum sulphuricum oxydulatum. — Hydrargyrum bichloratum. — Kali stibicum. — Kalium cyanatum. — K. jodatum. — Liquor Ammoniaci caustici. — L. Ammoniaci hydro-sulphurati. — L. Ferri sesquichlorati. — L. Natri hydrici. — Magnesia sulphurica. — Natrum carbonicum. — Plumbum aceticum. — Spiritus Vini absolutus. — S. Vini alcoholisatus. — Stannum chloratum. — Tinctura Gallarum. — T. Jodi. —

Ferner, ausser einem vollständigen Register, Tabellen über diejenigen Präparate, welche anzukaufen dem Apotheker gestattet ist; über diejenigen Medicamente, welche in abgeschlossenen Räumen aufbewahrt werden müssen; über diejenigen, welche von den übrigen abgesondert werden müssen: über die Gaben der Medicamente, welche zu verschreiben dem Arzte gestattet ist; specifische Gewichte der flüssigen Arzneimittel; Zusammenstellung der alten und der jetzt gebräuchlichen Benennungen; über die Atomgewichte der einfachen und mehrerer zusammengesetzter Körper und über das Verhältniss der Bestandtheile der letzteren.

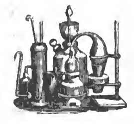
Leipzig, den 20. Juni 1848. **Leopold Voss.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld.**

Pharmaceutisches Central-Blatt

für

1848.



Neunzehnter Jahrgang.

Zweiter Band,
von No. 30 bis No. 59.

Leipzig,
Verlag von Leopold Voss.



Pharmaceutisches

Central  Blatt.

5. Juli 1848. № 30.

Redaction: Dr. W. Knop.

Ueber die Milchsäure, von H. Engelhardt.

In seiner Abhandlung über die Bestandtheile der Fleischflüssigkeit (Centralbl. 1847. S. 821) hat Liebig schon darauf aufmerksam gemacht, dass der Wassergehalt des Zink- und Kalksalzes der Milchsäure, die in der Fleischflüssigkeit vorkommt, verschieden ist von dem, welchen das Zink- und Kalksalz der durch Gährung aus dem Zucker dargestellten Milchsäure enthält. Die Salze der letzteren Milchsäure hat der Verfasser früher gemeinschaftlich mit Maddrell (Centralbl. 1847. S. 753) untersucht. Die so eben erwähnte Verschiedenheit im Wassergehalte der Salze der beiden Milchsäuren hat den Verf. jetzt veranlasst, die Säure aus der Fleischflüssigkeit, welche Liebig ihm zu Gebote stellte, mit der aus Zucker bereiteten zu vergleichen, wodurch er zu dem Resultate gelangt ist, dass es sehr wahrscheinlich zwei isomere Verbindungen von der Formel $C_6 H_5 O_5$ giebt, oder, dass die Milchsäure ein- und zweibasisch auftreten kann. Der Verf. unterscheidet die Säure aus der Fleischflüssigkeit vor der Hand unter der Benennung a Milchsäure von der aus Zucker bereiteten b Milchsäure.

Eigenschaften der beiden Säuren. Beide Säuren zeigten in freiem Zustande, so weit sie bis jetzt untersucht werden konnten, keine Verschiedenheit, beide lösen sich in Weingeist, Aether und Wasser sehr leicht und sind nicht krystallirbar. Sie werden aus dem Zinksalze durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Ihre

Natronsalze zeigen zu Lösungsmitteln ein ganz gleiches Verhalten, auch entsteht das Zinksalz bei beiden auf dieselbe Weise und mit denselben physikalischen Eigenschaften.

In Folgendem sind die Analysen von einigen Salzen mitgetheilt, welche jene Verschiedenheit der beiden Säuren darthun.

Kalksalz. Das Salz der a Milchsäure enthält, wenn es aus Wasser krystallisirte, stets 4 At., das der b Milchsäure 5 At. Wasser. Ganz ungewöhnlich ist aber das Verhalten der beiden Säuren zu Weingeist. Lässt man nämlich die Kalksalze aus Weingeist krystallisiren, so nehmen beide 5 Atome Wasser auf, und wenn man diese Salze nachher wieder aus Wasser auskrystallisirt, so behält nur das Kalksalz der b Milchsäure seine 5 At. Wasser, während das der a Milchsäure nur 4 Aeq. davon aufnimmt. Durch Trocknen bei 100° verliert das Salz der Säure b viel schneller seinen Wassergehalt als das der Säure a. In kochendem Wasser und Alkohol lösen sich beide Kalksalze in jedem Verhältnisse, doch bedarf das Salz der Säure a 12,4 Theile kaltes Wasser zur Lösung, während das der Säure b nur 9,5 Theile erfordert. Die physikalischen Eigenschaften stimmen in Allem überein und aus den Gruppirungen ihrer Krystalle ergab sich nichts Charakteristisches. Es folgen die Resultate der Analyse.

Salz der a Milchsäure. Wassergehalt des aus Wasser durch Abkühlung krystallisirten Salzes.

I. 1,3440 Gr. Subst. verl. bei 100° 0,3540 Wasser = 26,339 p. c.
II. 0,7115 „ „ „ „ 0,1770 „ = 24,877 „
III. 0,8135 „ „ „ „ 0,2025 „ = 24,892 „
IV. 0,8150 „ „ „ „ 0,2115 „ = 25,939 „
V. 0,4990 „ „ „ „ 0,1270 „ = 25,451 „

Aus Wasser durch freiwillige Verdunstung krystallisirtes Salz.

VI. 0,6395 Gr. Subst. verl. bei 100° 0,1635 Wasser = 25,566 p. c.

Aus kochendem Weingeist durch Abkühlung krystallisirtes Salz.

VII. 0,8070 Gr. Subst. verl. bei 100° 0,2335 Wasser = 28,933 p. c.
VIII. 0,5680 „ „ „ „ 0,1650 „ = 29,049 „

Kalkbestimmungen. Sie wurden auf trocknem Wege durch Ueberführung des Salzes in schwefels. Kalk vorgenommen. Es zeigten sich beim Glühen dieselben Erscheinungen wie beim Salze der b Milchsäure: Ein starkes Aufblähen und ein charakteristischer Geruch.

I. 0,5715 Gr. Subst. III. lief. 0,350 CaO, SO_3 = 25,214 p. c. CaO.
II. 0,4650 „ V. „ 0,288 „ = 25,506 „

Salz der b Milchsäure. Wassergehalt des aus Wasser durch Abkühlung krystallisirten Salzes.

I. 0,920 Gr. Subst. verl. bei 100° 0,262 Wasser = 28,478 p. c.

Aus Wasser durch freiwillige Verdunstung krystallisirtes Salz.

II. 4,4295 Gr. Subst. verl. bei 100° 0,294 Wasser = 29,230 p. c.

Aus Weingeist durch Abkühlung krystallisirtes Salz.

III. 1,068 Gr. Subst. verl. bei 100° 0,313 Wasser = 29,300 p. c
5 Aeq. Wasser verlangen 29,220 p. c.
4 „ „ „ 24,828 „
Das wasserfreie Salz 25,688 CaO.

Talkerdesalz. Das Salz der a Milchsäure ist viel leichter in Wasser und Weingeist löslich als das der b Milchsäure. Das erstere enthält 4 Aeq. Wasser, das letztere nur 3, und war auch im Aeusseren vom ersteren verschieden.

Zinksalz. Das der a Milchsäure nimmt stets zwei, das der b Milchsäure stets drei Aeq. Wasser auf und diese Verschiedenheit ist durchaus constant. Ausser dieser Abweichung in dem Wassergehalte der Salze zeigt sich auch noch ein bedeutender Unterschied in der Art und Weise, wie sie diesen verlieren. Während nämlich das Salz der b Milchsäure bei 100° sein Wasser in kurzer Zeit abgiebt, braucht das der a Milchsäure viele Stunden (in einem Falle waren 9 erforderlich), ehe es ein constantes Gewicht zeigt. Auch kann das Salz der b Milchsäure bis 210° erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen, das der a Milchsäure erlitt von 100—150°, bei welcher Temperatur es nur kurze Zeit erhalten war, einen Verlust von 1,157 p. c. und das Luftbad roch empyreumatisch. Das Salz der a Milchsäure löst sich in 2,88 Th. kochendem und 5,7 Th. kaltem Wasser, in 2,23 Th. kaltem, in fast ebensoviel kochendem Alkohol. Aus diesem Grunde hat Liebig zur Gewinnung der Milchsäure aus der Fleischflüssigkeit sich statt des Zink- des Kalksalzes bedient; bei der b Milchsäure würde ein umgekehrtes Verhältniss stattfinden. Das Salz der b Milchsäure in 6 Th. kochendem und 58 Th. kaltem Wasser, und ist in Alkohol fast unlöslich. Das Salz der a Milchsäure setzt sich aus der erkalteten Lösung in matten, nicht bestimmt gruppirten, äusserst dünnen Nadeln ab, welche Aggregate zu einem Krystallbrei zerfallen, sowie man das Gefäss berührt. Die Krystallmassen des Salzes der b Milchsäure sind gewöhnlich stark glänzend und erscheinen als Krusten, seltener als verworrenes Aggregat grösserer nadelförmiger Krystalle.

In dem Zinksalze der Säure a fand der Verf. 12,895 u. 13,430 p. c. Wasser. Die erstere Zahl bei einem durch Abkühlung, die letztere bei einem durch freiwillige Verdunstung erhaltenen Salze. In der ersteren Probe wurde das Zinkoxyd bestimmt, man fand 33,333 p. c. Zinkoxyd. Die Formel $ZnO, C_6H_5O_5 + 2 HO$ verlangt 12,901 p. c. Wasser und 33,349 p. c. Zinkoxyd.

Nickelsalz. Das Salz der a Milchsäure verliert die drei Aeq Wasser schon bei 100°; das Salz der b Milchsäure das dritte Aeq erst bei 130°.

Kupfersalz. In diesem Salze zeigt sich die Verschiedenheit der beiden Säuren sehr wesentlich, das Salz der a Milchsäure krystallisirt aus Wasser in kleinen harten, matten, himmelblauen Wärz-

chen, während das der b Milchsäure in ziemlich grossen wohlausgebildeten, stark glänzenden, dunkler blau oder grünlich aussehenden Krystallen erscheint. Auch in Hinsicht der Löslichkeit sind die Salze sehr verschieden. Das letztere löst sich in 6 Th. kaltem und 2,2 Th. kochendem Wasser, in 115 Th. kaltem und 26 Th. kochendem Alkohol. Das erste in 1,95 Th. kaltem, in 1,24 Th. kochendem Wasser und viel leichter in Alkohol. Der Krystallwassergehalt, das Verhalten über Schwefelsäure, bei 100° und höherer Temperatur, ist ebenfalls sehr abweichend. Das Salz der b Milchsäure enthält 2 Aeq. Wasser, welche in kurzer Zeit über Schwefelsäure, ohne dass es sein Ansehen verändert, weggehen. Dies ist auch der Fall, wenn man es einer Temperatur von 100° aussetzt. Sein Zersetzungspunct liegt zwischen 200—210°, bei welcher Temperatur es sich entzündet und verglimmt; es bleibt metallisches Kupfer zurück. Unter dieser Temperatur kann es noch so lange erhalten werden, ohne dass es sich nur im Mindesten verändert; es löst sich leicht und vollständig wieder in Wasser auf u. s. w.

Aus den nachfolgenden Analysen kann man den Wassergehalt des Salzes der Säure a nicht mit Sicherheit bestimmen. Das Salz hatte nämlich über Schwefelsäure nach mehreren Wochen nur einen geringen Theil verloren, war zusammengesintert und hatte seine blaue Farbe in eine bräunliche verändert. Bei 100° nahm diese Probe eine grünliche Farbe an; ebenso verhält sich Salz, das zuvor nicht über Schwefelsäure getrocknet wurde, bei derselben Temperatur. Wenn das Salz bei 100° so lange getrocknet war, bis sein Gewicht nicht mehr abnahm, so trat bei der Temperatur von 140° ein neuer bedeutender Gewichtsverlust ein. Erhitzte man es hierauf im Wasserbade, so blieb eine bedeutende Menge rothes Kupferoxydul zurück. Alle diese Erscheinungen zeigt das Kupfersalz der b Milchsäure nicht.

Das Kupfersalz der a Milchsäure verlor bei 100° unter Veränderung seiner Farbe, und ohne zusammenzusintern, 8,956—9,581 p. c. Wasser, doch musste es viele Stunden lang bei dieser Temperatur erhalten werden. Diese Wassermengen entsprechen indessen keinem einfachen Atomverhältnisse. Das Salz, was 8,956 p. c. Wasser verloren hatte, hinterliess 32,866 p. c. Kupferoxyd, die Rechnung verlangt 32,91 p. c.

Das bisher Mitgetheilte bestimmt den Verf. zu dem Schlusse, dass die Milchsäure, welche durch Gährung aus Zucker entsteht, verschieden ist von der, die in der Fleischflüssigkeit enthalten ist. Letztere ist aber wahrscheinlich mit der im Sauerkraute enthaltenen identisch. Liebig hat nämlich ein basisches Zinksalz der Milchsäure aus dem Sauerkraute unter den Händen gehabt, und es findet sich in seinem „Handbuche der Chemie“ S. 816 die Angabe, dass das neutrale Zinksalz, in Wasser gelöst und mit Weingeist versetzt, sich in ein basisches und saures Salz spalte. Der Verf. versuchte vergebens, das basische Salz aus der Milchsäure des Zuckers darzustellen; das neutrale Salz wurde Tage lang mit kohlensaurem Zinkoxyd, Zinkoxyd, Zinkoxydhydrat gekocht, dasselbe mit Kali, Ammoniak, Baryt-

erdehydrat in entsprechender Menge behandelt, es entstand ein Niederschlag, der sich durch anhaltendes Kochen nicht verminderte und auch durch Behandeln mit Weingeist in der Kälte und Wärme trat keine Spaltung ein, man erhielt nur neutrales Salz.

Mit der Untersuchung der Salze der b Milchsäure ist der Verf. noch weiter beschäftigt, und giebt nur vorläufig an, dass er bei der trocknen Destillation des milchsauren Kupferoxyds andere Resultate erhielt als Pelouze, nämlich Aldehyd und eine neue Säure neben unverändert überdestillirender Milchsäure. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV. S.* 359—366.)

Ueber die bei der Verbindung verschiedener Substanzen mit Chlor entwickelte Wärme, von Th. Andrews.

Das Folgende bildet die Fortsetzung der S. 405 dies. Jahrg. mitgetheilten Abhandlung des Verf. über die bei der Verbindung von Sauerstoff mit anderen Elementen frei werdende Wärme. Dieser zweite Theil umfasst eine ähnliche Versuchsreihe über die Wärme, die sich bei Verbindungen von Chlor mit einfachen Stoffen entwickelt.

Zu den meisten dieser Versuche wurde trocknes Chlorgas angewandt. Die Substanz, welche sich damit verbinden sollte, schmolz man in eine leicht zerbrechliche Glaskugel luftdicht ein. Letztere brachte man dann in ein Glasgefäss, welches man mit trocknem Chlorgase füllte und mittels eines trocknen Korkes verschloss, der durchbohrt war, und durch welchen ein Glasrohr mit feiner Oeffnung hindurchging. Sobald das Chlorgas die Temperatur der Luft angenommen hatte, wurde die Ausmündung des Glasrohres luftdicht zugeschmolzen. Während dieser Operation wurde der Kork zwar stark angegriffen, aber das Gas, was dadurch während der Versuchsdauer verloren ging, war so gering, dass es nicht weiter in Rechnung gebracht zu werden brauchte. Auf solche Weise vorgerichtet, brachte man dieses Glasgefäss in ein zweites kupfernes, das als Calorimeter diente, und selbst wiederum von einem aus Zinnplatten verfertigten Cylinder eingeschlossen war. Man bestimmte nun die Temperatur des Wassers im Calorimeter, schüttelte dann den ganzen Apparat heftig, damit die Glaskugel, welche die Substanz einschloss, zerbrach, und brachte ihn schnell in einen cylindrischen äussersten Behälter, der mittels einer Kurbel 5½ Minute lang in Drehung versetzt wurde, um die Wärme im Wasser des Calorimeters gehörig zu vertheilen, und die Berührung zwischen der Substanz und dem Chlor möglichst vollkommen zu machen. Wenn man hierauf die Temperatur des Wassers abgelesen hatte, drehte man den Apparat nochmals eine Minute lang, das Experiment wurde erst dann als beendigt angesehen, wenn das Thermometer, mit der vorletzten Ablesung verglichen, bei der letzten Ablesung schon einen geringen Wärmeverlust anzeigte. Zu Ende des Versuchs nahm man das Glasge-

fäss aus dem Appartae und brach die zugeschmolzene feine Spitze des Rohrs unter Wasser ab, worauf man das eingedrungene Wasser, welches innen in gleiches Niveau mit dem äusseren gestellt wurde, wog. Die Luft, die sich hierbei dem Chlorgase noch beigemengt zeigte, machte kaum 1—2 p. c. desselben aus, und hatte meist keine Spur von einem Geruche nach Chlor.

Bei Anwendung dieses Apparates stellten sich manche Schwierigkeiten heraus, namentlich musste bei der Behandlung des Kaliums der gläserne Behälter durch einen metallenen ersetzt werden, weil die Hitze so gross war, dass das Glas zersprang. Nach mehreren Versuchen zeigte es sich, dass, wenn man das Chlorgas vollständig getrocknet hatte, ein Messingbehälter vollkommen gute Dienste that. Bei allen Versuchen wandte man die mit Chlor zu verbindende gepulverte Substanz in grossem Ueberschusse an, damit das Chlor vollständig absorbirt würde; was durch die Drehung des ganzen Apparates sehr begünstigt wurde.

Verbindung von Kalium mit Chlor. Man fand in vier Versuchen 9218, 9374, 9380, 9344 als Ausdruck für die Wärmeeinheiten, welche bei der Verbindung von einem Liter Chlorgas mit Kalium frei werden. Nimmt man hieraus das Mittel, so findet man, dass bei der Verbindung von

einem Liter Chlor mit Kalium	9329
einem Gramm Chlor mit Kalium	2942
einem Gramm Kalium mit Chlor	2655
einem Aequivalent (O=1) Chlor u. Kalium	13008

Wärmeeinheiten entwickelt werden.

Verbindung von Zinn mit Chlor. Vier Versuche ergaben die Zahlen 2874, 2843, 2803, 2857 als Wärmeeinheiten für 1 Liter mit Zinn verbundenen Chlors. Das Product war das Zinnchlorid Sn Cl_2. Es ergiebt sich hieraus, dass bei der Verbindung von

einem Liter Chlor mit Zinn im Mittel	2844
einem Gramm Chlor mit Zinn	897
einem Gramm Zinn mit Chlor	1079
einem Aeq. Chlor mit Zinn	3966

Wärmeeinheiten entwickelt werden.

Verbindung von Antimon mit Chlor. Das Product, was sich hierbei bildete, bestand in leicht schmelzbaren Krystallen, die bei Zusatz von Wasser einen weissen unlöslichen Niederschlag gaben, der sich in Weinsäure mit Leichtigkeit wieder löste. Es war Antimonchlorid Sb Cl_3. Das Chlorid Sb Cl_5 fand sich nicht in nachweisbarer Menge dabei. Man fand in vier Versuchen für ein Liter verbrauchtes Chlor 2739, 2748, 2680, 2743, daher für die Verbindung von:

einem Liter Chlor mit Antimon	2726
einem Gramm Chlor mit Antimon	860
einem Gramm Antimon mit Chlor	707
einem Aeq. Chlor mit Antimon	3804.

Verbindung von Arsen mit Chlor. Das Product war flüssig und verwandelte sich bei Zusatz von Wasser in arsenige Säure und Salzsäure, ohne Spur einer Beimengung von Arsensäure. Es hatte sich daher nur das Dreifachchlorarsen As Cl_3 gebildet. Man fand für ein Liter Chlor 2230, 2271, 2202, 2227 Wärmeeinheiten. Im Mittel findet man hiernach für die Verbindung von

einem Liter Chlor mit Arsen	2282
einem Gramm Chlor mit Arsen	704
einem Gramm Arsen mit Chlor	994
einem Aeq. Chlor mit Arsen	3114.

Verbindung von Quecksilber mit Chlor. Die Verbindung von Quecksilber mit Chlor geht langsamer vor sich als die mit allen den vorhergenannten Metallen. Man musste den Apparat 10 Minuten lang in Drehung erhalten, um alle Wärme zu entwickeln. Man fand 2611, 2658, 2547 Wärmeeinheiten für ein Liter verbrauchtes Chlor, oder im Mittel für die Verbindung von

einem Liter Chlor mit Quecksilber	2605
einem Gramm Chlor mit Quecksilber	822
einem Aeq. Chlor mit Quecksilber	3633.

Verbindung von Phosphor mit Chlor. Das Product, was bei der Behandlung von Phosphor mit Chlor entstand, war der feste Chlorphosphor P Cl_5, gemengt mit einer geringen Quantität P Cl_3. Die Resultate können daher nur als unvollkommene Annäherungen angesehen werden. Man fand für ein Liter verbrauchtes Chlor 1924, 1926 Wärmeeinheiten und aus dem hieraus berechneten Mittel für die Verbindung von

einem Liter Chlor mit Phosphor	1925
einem Gramm Chlor mit Phosphor	607
einem Gramm Phosphor mit Chlor	3422?
einem Aeq. Chlor mit Phosphor	3683.

Verbindung von Zink mit Chlor. Da trocknes Chlorgas auf Zink gar nicht einwirkte, so brachte man eine geringe Menge Wasser mit in den Apparat. Hierdurch entstehen aber zwei verschiedende Wärmequellen: die eine liegt in der Verbindung der beiden Elemente, die andere in der Auflösung des gebildeten Körpers. Um die Grösse der durch letzteren Umstand entstehenden Wärmevermehrung finden zu können, machte man einen davon unabhängigen Versuch und bestimmte auf solche Weise die der Verbindung allein zukommende Wärme. Auch bildete sich bei diesen Versuchen eine geringe Menge basisches Chlorzink, wodurch das Resultat um etwas zu hoch ausfiel. Die Menge des verbrauchten Chlors bestimmte man mittels Fällung durch salpetersaures Silber, nachdem man das Chlorzink im Wasser mit einem geringen Zusatze von Salpetersäure gelöst hatte. Gefunden wurden 1577, 1580, 1610 Wärmeeinheiten für ein Liter verbrauchten Chlors, oder für die Verbindung von

einem Liter Chlor mit Zink im Mittel	4524
einem Gramm Chlor mit Zink	1427

einem Gramm Zink mit Chlor 1529.
einem Aeq. Zink mit Chlor 6309.

Verbindung von Kupfer und Chlor. Der Versuch wurde ebenso wie der mit Zink ausgeführt, nur bestimmte man das Chlor nicht nach dem Gewichte, sondern nach dem Volum. Man fand für ein Liter verschwundenen Chlors 3037, 2927, 3061, 2950 Einheiten. Man hat hiernach für die Verbindung von

einem Liter Chlor mit Kupfer 2734
einem Gramm Chlor mit Kupfer 859
einem Gramm Kupfer mit Chlor 961
einem Aeq. Chlor mit Kupfer 3805.

Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der durch die Versuche des Verf. erhaltenen Resultate. Die bei der Verbrennung von Kohle angegebene Zahl ist, wiederholten Versuchen zufolge, zu 7900 angenommen. Auch enthält die Tabelle noch das Resultat eines früher schon veröffentlichten Versuchs über die Wärmeentwickelung bei der Verbindung von Eisen mit Chlor.

Verbindung von Sauerstoff mit

	Für 1 Liter Sauerstoff.	Für 1 Grm. od. Aeq. Sauerstoff.	Für 1 Grm. der Materie.
Wasserstoff	6072	4226	33808
Kohlenoxyd	6114	4255	2431
Sumpfgas	4716	3278	13108
Oelbild. Gase	5005	3483	11942
Alkohol	4716	3282	6850
Kohle	4256	2962	7900
Schwefel	3315	2307	2307
Phosphor	6479	4509	5747
Zink	7710	5366	1301
Eisen	5940	4134	—
Zinn	6249	4230	521 (Zinn und Zinnoxydul)
Zinnoxydul	6249	4349	
Kupfer	3440	2394	—
Kupferoxydul	3288	2288	256.

Verbindung von Chlor mit

	Für 1 Liter Chlor.	Für 1 Grm. Chlor.	Für 1 Aeq. Chlor.	Für 1 Grm. Substanz.
Kalium	9329	2943	13008	2655
Natrium	2844	897	3966	1079
Antimon	2726	860	3804	707
Arsen	2232	704	3114	994
Quecksilber	2605	822	3633	—
Phosphor	1925	607	2683	3422 ?
Zink	4524	1427	6309	1529
Kupfer	2734	859	3805	961
Eisen	2920	921	4072	1745.

Uebersieht man nun nochmals diese Resultate, so findet man, dass die Wärmemengen, die sich während der Verbindung von Sauerstoff und Chlor mit verschiedenen Metallen entwickeln, sehr verschieden sind. Für die in den beiden Abhandlungen aufgeführten Chlorverbindungen findet man auf 1 Aeq. Chlor bezogen Abweichungen von 13008—3114 Einheiten. Andererseits findet man eine grosse Uebereinstimmung, wenn man die Verbindung von einem und demselben Metalle mit Chlor und mit Sauerstoff mit einander vergleicht. So lieferte das Eisen bei seiner Verbindung mit Sauerstoff 4134 Einheiten, und bei der mit Chlor 4072, das Antimon mit Sauerstoff nach Dulong 3817, mit Chlor nach dem Verf. 3804, das Zinn mit Sauerstoff 4230 und mit Chlor 3966. Beim Zink und Kupfer findet man diese Uebereinstimmung nicht, doch mag dieses wohl in Fehlern liegen, die bei der Verbindung dieser Metalle mit Chlor unvermeidlich waren, da man bei diesen Metallen feuchtes Chlor anwandte, in dessen Wassergehalt sich das Chlormetall auflöste. Eine Bestimmung der bei der Verbindung von Kalium mit Sauerstoff frei werdenden Wärme würde besonders Licht über diese Verhältnisse verbreiten. Bei dem einzigen Nichtmetalle, dessen Verhalten zu Sauerstoff und Chlor bei diesen Versuchen ermittelt wurde, nämlich beim Phosphor, findet man fast zweimal so viel entwickelter Wärmeeinheiten beim Sauerstoff als beim Chlor.

Es wäre gewiss von Interesse, zu bestimmen, inwiefern die Wärmemengen, über welche hier gehandelt wurde, in einer bestimmten Beziehung stehen mit denen, welche auftreten, sobald Verbindungen derselben Substanzen auf nassem Wege auf einander reagiren. Eine derartige Vergleichung ist sehr schwierig und kann leicht fehlerhaft werden, indem verschiedene intermediäre Wirkungen mit ins Spiel kommen. Es giebt aber zwei Fälle, in welchen ein solcher Vergleich zu Weiterem führen kann.

Der Verf. hat nämlich schon früher einmal gezeigt, dass, wenn eine Base eine andere aus irgend einer ihrer neutralen Verbindungen austreibt, sich immer dieselbe Menge von Wärme entwickelt, und später suchte derselbe ein ähnliches Princip für Substitution eines Metalles durch ein anderes aufzustellen. In dieser Beziehung stellte der Verf. verschiedene Versuche an, von deren Resultaten in Bezug auf den vorliegenden Gegenstand nur die beiden folgenden genannt werden mögen, nämlich die Wärme, welche der Substitution eines Aeq. Zinkoxyds für Kupferoxyd (358 Einheiten) und die, welche bei einer ähnlichen Substitution von metallischem Zink für metallisches Kupfer (3435 Einheiten) statt hat. Nach der gewöhnlichen Ansicht über die Beschaffenheit der Salze und ihrer Lösungen müsste nun die bei der Fällung von metallischem Kupfer durch Zink frei werdende Wärme gleich sein der Differenz der Wärmemengen, die sich während der Verbindung von Zink und Kupfer für sich mit Sauerstoff entwickelt, zusammenaddirt mit der Menge von Wärme, welche der Substitution des Zinkoxyds für Kupferoxyd zukommt. Führt man dieses Beispiel in Zahlen aus, so findet man

Zinkoxyd	5366
Kupferoxyd	2394
Zinkoxyd — Kupferoxyd	2972
Bei Substitution von Kupferoxyd in seinen Salzen durch Zinkoxyd	353
	3325.

Diese Zahl 3325 müsste daher die der Substitution von metallischem Kupfer durch metallisches Zink zukommende Wärme sein. In der That war das durch den Versuch ermittelte Resultat 3425, was bei Berücksichtigung aller Schwierigkeiten des Versuchs genau genug mit der Rechnung übereinstimmt.

Andererseits fand sich bei der Verbindung von Chlor mit Zink und Kupfer:

	Trockne Verbindung.	Verbindung in Auflösung.
Zn + Cl	6309	7025
Cu + Cl	3805	4167
	2504	2858.

Keine dieser Zahlen stimmt mit der vorhin für die Substitution von Kupfer durch Zink gegebenen überein, und es sind diese Resultate daher der Theorie, dass Chloride in Auflösungen existiren, nicht günstig. (*Phil. Mag. Journ.* 3. *Ser. Vol.* 32. *p.* 426—435.)

Beiträge zur Kenntniss der Eisenhohofenschlacken, v. Rammelsberg.

Die Kenntniss der Schlacken ist nicht allein für den Hüttenmann, sondern auch für den Mineralogen und Geognosten von besonderem Interesse, weil ihre Bildung häufig Aufschluss über die Producte des Mineralreichs und die Zustände unserer Erde in gewissen früheren Perioden giebt. Wir finden verschiedene natürliche Minerale auch in den Oefen der Hüttenwerke künstlich gebildet, so das Magneteisen, das Rothkupfererz, das Zinkoxyd, die Blende, den Realgar, Olivin, Augit, Feldspath u. a. m.

Die Schlacken der Eisenhohöfen treten theils im amorphen Zustande als Gläser und glasige Schlacken, theils im krystallinischen als steinige krystallinische u. krystallisirte Schlacken auf, und sehr häufig findet man krystallinische Ausscheidungen in einer amorphen glasigen Grundmasse. Man hat in diesem Falle oftmals angenommen, dass die Krystalle sich als Verbindungen von besonderer Zusammensetzung aus dem Gemenge von Silicaten ausschieden, doch können sie, ebensowohl eine mit der Grundmasse gleichartige Zusammensetzung haben und blos den krystallinischen Zustand derselben darstellen. In dieser Beziehung sind die folgenden Untersuchungen über Schlacken angestellt.

I. Schlacken des Hohofens von Mägdesprung. Der Hohofen zu Mägdesprung verschmilzt theils Spatheisenstein aus den blei-

glanzführenden Gängen von Neudorf, theils Sphärosiderit und Rotheisenstein aus dem Grünstein von verschiedenen Localitäten mit Zuschlag von Frischschlacken und etwas Kalk. Er producirt weisses Roheisen, das zum Theil ausgezeichnetes Spiegeleisen ist, und beim Frischen ein vortreffliches Stabeisen liefert. Das Brennmaterial besteht in harten Holzkohlen. Das Roh- und Stabeisen dieses Werkes ist von Bromeis, die Hohofengase desselben sind von Heine untersucht.

Die sehr gaaren Schlacken dieses Ofens, die eine sehr hohe Temperatur haben, sind zähe, erstarren langsam und können in Fäden ausgezogen werden. Die steinigen Varietäten, die sogenannten Leistenschlacken, kommen mit dem Eisen zugleich aus dem Ofen und bleiben bis zum Erkalten des Eisens auf demselben liegen. Bei halbirtem Gange ist die Schlacke weniger zähe, doch noch ganz glasig, sie erstarrt schneller und ist kurz. Alle Schlacken, welche bei gaarem und halbirtem Ofengange fallen, zeichnen sich durch ihr olivengrünes Ansehen aus. Sie erscheinen zum Theil als ein grünlichbraunes oder kolophoniumfarbiges vollkommenes Glas, mit ausgezeichnet muscheligem Bruche, in Splittern durchscheinend. In dieser Masse findet man fast immer einzelne olivengrüne undurchsichtige Krystalle, deren Masse oft sehr zunimmt und von der glasigen Grundmasse nur hier und da etwas übrig lässt.

Die Krystalle, die in der Grundmasse porphyrartig eingewachsen sind, stellen sich als rechtwinklige Prismen von quadratischem oder rechteckigem Durchschnitte dar. Zuweilen erscheinen diese Flächen rhombisch, man findet Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung, deren Enden von hellerer Farbe als die übrigen Krystalle und oft regelmässig aneinandergereiht oder selbst scheinbar zwillingsartig verwachsen sind. War die Schlacke beim Ausfliessen mit Feuchtigkeit in Berührung gekommen, so ist sie sehr porös und von mehr hellbrauner Farbe. Uebergiesst man eine solche Gaarschlacke im flüssigen Zustande mit Wasser, so verwandelt sie sich unter Schwefelwasserstoffentwickelung in einen weissen äusserst lockeren Bimstein. Man findet dann nicht selten in die Höhlungen der Masse frei hineinragende Krystalle. Sie sind dem Ansehen nach rechtwinklige Prismen, deren Seitenkanten zuweilen abgestumpft sind. Wenn schon diese Krystalle, der Zurundung ihrer Flächen und des dünnen glasigen Ueberzugs wegen, der die Krystalle auch bekleidet, nicht gemessen werden konnten, so kann man sich doch leicht davon überzeugen, dass sie nicht rechtwinklige Prismen sind, indem die Seitenflächen von der rechteckigen Grundfläche aus divergiren.

Die Schlacken vom Rohgange des Ofens unterscheiden sich von den früheren durch ihre dunklere Farbe, weil sie mehr Eisenoxydulsilicat enthalten. Bald ist es eine dunkle colophoniumbraune glasige Grundmasse, in der steinige und krystallinische Partien von leberbrauner Farbe liegen, bald ist die ganze Schlacke steinig und gleichförmig braun. Die hervortretenden Krystalle sind hier oft etwas deutlicher, haben das Ansehen sehr flacher Oblongoctaëder und sehen überhaupt der Chrysolithform der krystallisirten Frischschlacke

$3\,FeO + SiO_3$ sehr ähnlich. Im Allgemeinen stellte sich wohl heraus, dass bei gaarem Gange die scheinbar rechtwinkligen, bei Rohgange die rhombischen Prismen in der Schlacke vorherrschen; indessen können sie nicht als Kriterium für den Schmelzgang dienen. Die Bildung von Krystallen in den Schlacken giebt überhaupt kein Kennzeichen für einen richtigen Ofengang, da sie, wie bei der Spatheisensteinbeschickung, durch Leichtflüssigkeit der Mischung und durch langsames Abkühlen der Schlacke begünstigt wird.

Erhitzt man diese Schlacken, so erleiden sie wesentliche Veränderungen, wenn auch die Temperatur nicht bis zu der gesteigert wurde, bei welcher die Schlacke sich gebildet hat. Erhitzt man einen Splitter der glasigen oder steinigen Schlacke vor dem Löthrohre, so schmilzt er zu einem mit vielen Blasen erfüllten Glase. Wird sie im bedeckten Tiegel über der Lampe erhitzt, so färbt sie sich an der Oberfläche braun, indem sich das Manganoxydul höher oxydirt. Die Schlacke sintert dabei etwas zusammen. Behandelt man die glasige Schlacke auf solche Weise, so findet man, dass sie ihre ursprüngliche Beschaffenheit verliert und steinig wird. Diese Veränderung schreitet von Aussen nach Innen mit steigender Temperatur weiter fort, so dass man in Bruchstücken noch einen glasigen Kern findet. Glüht man dieselbe Schlacke etwa eine halbe Stunde lang in einem mit Koaks geheizten Windofen, so sintert sie sehr stark zusammen, schmilzt theilweise und enthält äusserlich eine braune, innen eine gelbgrüne Farbe, sie wird dadurch zugleich steinig-krystallinisch. Die Zunahme des Gewichts ist während dieser Veränderungen immer nur sehr unbedeutend und beträgt niemals ein Procent der Masse.

Das spec. Gewicht der amorphen und krystallisirten gepulverten Schlacke ist nicht wesentlich verschieden. Bei beiden Schlacken aber wird dasselbe durch Glühen vermindert.

	Spec. Gew. d. Schlacke.	Dasselbe n. d. Glühen.
1. Grundmasse einer sehr gaaren glasigen Schlacke, welche nur einzelne kryst. Partien einschliesst	3,03—3,13	2,970
	3,054	2,918
ebenfalls amorphe oder glasige Schlacke	3,256	3,142
2. krystallinische (steinige) Schlacke	3,062—3,063	3,027
	3,043	2,755

Alle diese Schlacken werden in fein gepulvertem Zustande leicht von Salzsäure und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Es entwickelt sich bei der Auflösung meistens etwas Schwefelwasserstoffgas, und man erhält eine klare farblose oder gelbliche Flüssigkeit, die nach einiger Zeit eine dicke Gallerte bildet. Die steinigen Schlacken werden indessen etwas langsamer aufgelöst als die glasigen. Bei den folgenden Analysen wurden die geringen Mengen von Schwefel und Alkali nicht weiter bestimmt. Das Eisen ist in den Schlacken als Oxydul enthalten, doch zeigen sich auch zuweilen Reactionen von Oxyd.

Zusammensetzung der Schlacken. Die unter I. ist Schlacke von sehr gaarem Gange, wovon nur die vorwaltende glasige Grund-

masse analysirt wurde. II. Ist Schlacke von gaarem Gange mit steinigen und krystallinischen Ausscheidungen. a. ist glasige Grundmasse (deren spec. Gew. oben mit 1. a bezeichnet wurde. b. ist krystallinische Masse. III. Von halbirtem Gange; ähnlich beschaffen. a. Glasige Grundmasse. b. Krystallinische Ausscheidungen. IV. Von sehr gaarem Gange; steinige und krystallinische grüne Schlacke. V. Von gaarem Gange; steinige und krystallinische Schlacke wie No. IV.; mit einzelnen Krystallen. VI. Gaarschlacke, von C. Bromeis untersucht. VII. Schlacke von sehr rohem Gange; leberbraun, steinig, krystallinisch, mit einzelnen Krystallen.

	I.	II. a.	II. b.	III. a.	III. b.
Kieselsäure	39,99	41,08	41,41	39,19	39,03
Thonerde	5,88	10,88	10,56	9,52	9,75
Manganoxydul	25,04	20,57	20,66	23,88	21,97
Eisenoxydul	4,03	1,69	1,42	3,20	4,35
Kalkerde	20,56	23,76	25,31	24,19	24,39
Talkerde	2,41	0,58	0,42	0,62	0,64
	97,91	98,56	99,76	100,60	100,13.

	IV.	V.	VI.	VII.
Kieselsäure	41,49	42,64	43,58	38,58
Thonerde	4,96	6,58	5,12	11,27
Manganoxydul	24,85	21,65	22,18	24,53
Eisenoxydul	0,44	1,02	5,83	3,25
Kalkerde	26,66	25,35	20,00	21,55
Talkerde	1,10	0,34	2,18	0,82
	99,50	97,58	CaS 1,11	100,00
			100,00.	

Aus der Vergleichung der Zusammensetzung der krystallisirten und amorphen Schlacken gelangt man zu dem bereits oben bemerkten Resultate, dass nämlich beide gleich sind, und dass, da die deutlichen krystallinis. Partien, wo freier Raum vorhanden ist, geschlossene Krystalle bilden, auch die mit ihrer Substanz gleichartige amorphe Masse eine bestimmte chemische Zusammensetzung haben muss.

Diese Zusammensetzung ergiebt sich nun weiter aus der Berechnung des Sauerstoffgehaltes der Basen RO, der Thonerde und der Kieselerde. Setzt man den der Thonerde = 1, so geben die vorhin angeführten Analysen die unten unter I. angeführten Zahlen. Es ist indessen dem zwischen 5 und 11 p. c. schwankenden Gehalte an Thonerde zufolge wahrscheinlich, dass diese als elektro-negativer Bestandtheil die Kieselsäure ersetzend auftritt. Nimmt man bei solcher Voraussetzung mit v. Bonsdorff und in neuerer Zeit mit Scheerer an, dass 2 Si O_3 = 3 Al_2 O_3 seien, so ergeben sich aus den eben angeführten Analysen die unter II. angeführten Sauerstoffverhältnisse.

	I.					II.				
	RO		Al_2O_3		SiO_3	RO		$SiO_3 + Al_2O_3$		
I)	4.85	:	1	:	7,60	4,85	:	8,26	= 1 :	1,8
II a)	2,35	:	1	:	4,20	2,35	:	4,86	= 1 :	2,0
II b)	2,50	:	1	:	4,36	2,50	:	5,02	= 1 :	2,0
III a)	2,97	:	1	:	4,60	2,97	:	5,26	= 1 :	1,8
III b)	2,87	:	1	:	4,46	2,87	:	5,12	= 1 :	1,8
IV)	5,92	:	1	:	9,30	5,92	:	9,96	= 1 :	1,7
V)	4,04	:	1	:	7,21	4,04	:	7,87	= 1 :	1,9
VI)	5,36	:	1	:	9,50	5,36	:	10,16	= 1 :	1,9
VII)	2,40	:	1	:	3,80	2,40	:	4,46	= 1 :	1,9.

Hieraus würde sich dann ergeben, dass diese Schlacken, in Folge des constanten Sauerstoffverhältnisses 1 : 2, Bisilicate (Aluminate) sind, deren Zusammensetzung durch folgende Formel ausgedrückt werden kann: $3\,RO + \frac{2\,Al_2O_3}{2\,SiO_3}$; in welcher Formel R die Metalle Mn, Ca, Mg, Fe einschliesst. Diese Formel käme dann auf die des Augits zurück, wiewohl die beobachtete Krystallform nicht mit der des Augits übereinzustimmen scheint; es ist möglich, dass die Verbindung $3\,R\,O + 2\,Si\,O_3$ dimorph ist.

(Der Schluss folgt.)

Ueber Reduction des Hornsilbers, von Mohr.

Mohr nimmt bei den in neuerer Zeit öfters gegen Chlorsilberreduction durch Zink gemachten Einwürfen Veranlassung, einige dahin gehörige praktische Puncte zu besprechen. Es ist bekannt, dass die Reduction durch Zink bei richtiger Ausführung sehr wohl gelingt, und ein Misslingen derselben nur in nicht richtiger Ausführung der Manipulationen begründet sein kann, weshalb diese Methode, zu welcher der Verf. in seinem Commentare S. 232 von praktischer Seite Anleitungen gegeben hat, nicht weiter besprochen zu werden braucht.

Die von Gregory angegebene Methode, das Silber mittels Chlornatrium aus seinen kupferhaltigen Lösungen zu fällen und das ausgewaschene Chlorsilber mittels kochender Kalilauge zu zersetzen, bietet den Vortheil, dass beim Wiederauflösen des Silberoxyds keine Salpetersäure zersetzt wird, weil das Silber bereits in Oxyd verwandelt ist. Dagegen hat sie immer den Nachtheil, dass ein Theil Chlorsilber unzersetzt bleibt. Dieser Umstand liegt indessen nur in mechanischen Hindernissen, namentlich wenn das Hornsilber heiss ausgewaschen wurde, oder längere Zeit stehen blieb, wodurch es zu festeren Massen zusammenbackt. Man vermeidet diesen Fehler möglichst, wenn man das kalt ausgewaschene, mit wenig Wasser aufgeschlämmte Chlorsilber in eine bereits kochende Aetzkaliflüssigkeit mit der Vorsicht hineingiesst, dass die Lauge nicht aus dem Kochen kommt. Vermischt man die Lauge kalt mit dem Chlorsilber und

bringt man sie dann zum Sieden, so backt das Chlorsilber zusammen und entzieht sich der Einwirkung.

Zur vollständigen Reduction des Silbers aus Chlorsilber ist die Methode des Kochens mit Kali und Zucker vortheilhaft, der Zucker verwandelt sich auf Kosten des Sauerstoffs in dem durch das Kali gefällten Silberoxyde in Kohlensäure und Wasser, während sich das Silber metallisch ausscheidet. Es lässt sich leicht mit heissem Wasser auswaschen und seiner feinen Vertheilung wegen selbst in verdünnter Salpetersäure leicht auflösen.

Eine bemerkenswerthe Reaction hat das essigsaure Eisenoxydul, erhalten durch Kochen von Eisenfeile mit concentrirtem Essig, auf die Silberlösung. Aus erwärmten Lösungen scheidet dieses Salz unmittelbar schwarzes pulverförmiges Silber ab, das beim Umschütteln zu schwammigen Klumpen zusammenbackt. Sind dagegen beide Flüssigkeiten kalt, so bildet sich erst blendend weisses essigsaures Silberoxyd, bald darauf aber zeigen sich einige schwarze Puncte, und nun geht von diesen die Zersetzung rasch und strahlenförmig durch die übrige weisse Masse fort.

Zu praktischer Anwendung empfiehlt Mohr diese Methode nicht, keine der vorher genannten ist der Reduction durch Zink vorzuziehen.

Mohr spricht dann noch darüber, dass immer noch eine gewisse Unsicherheit herrsche, ob man zur Darstellung der Silberpräparate in den Apotheken Münzen oder Werksilber, dessen Façon werthlos geworden ist, verwenden solle. Es versteht sich nun bei dem gegenwärtigen Zustande unseres Münzwesens, wo das gemünzte Silber nicht theurer zu stehen kommt als ungemünztes von gleicher Feinheit, dass nur ein Punct zu berücksichtigen übrig bleibt, nämlich der, dass man Silbermünzen verwende, die mit der geringsten Menge Kupfer legirt sind, weil durch eben diesen Kupfergehalt ein unnützer Verbrauch an Salpetersäure bedingt wird. Die bergfeinen hannöverschen Thaler sind genau ebenso schwer in feinem Silber als die sächsischen oder preussischen Thaler Silber enthalten, und sind daher allen anderen Münzen vorzuziehen. Dann kommen die Vereinsdoppelthaler und Fünffrankenstücke. Sie enthalten nur 1/10 Kupfer. Abgenutzte aber noch coursfähige Münzen aufzulösen ist mit Schaden verbunden, weil man weniger Silber daran hat, als der Werth ausmacht, zu dem man sie übernimmt. Scheidemünzen sind aus den bereits angedeuteten Gründen unter allen Umständen ungeeignet als Material für dergleichen Präparate zu dienen. (*Arch. f. Pharm. 2. R. Bd. LIV. S. 15—23.*)

Kleinere Mittheilungen.

Unterscheidung des Strontians und Lithions vor dem Löthrohre; nach Edw. Chapman. Plattner hat angegeben, dass die rothe Farbe der Flamme, wenn man strontianhaltige Minerale vor dem Löthrohre behandelt, nicht mehr hervortritt, sobald der Probe Chlorbarium beigemengt ist. Dieses Verhalten

benutzt der Verfasser zur Unterscheidung des Lithions vom Strontian, da die Lithionreaction durch die Gegenwart von Chlorbarium nicht aufgehoben wird. Man schmilzt bei dergleichen Versuchen etwas Chlorbarium am Platindraht, setzt dann die zu prüfende Substanz dazu und behandelt die Masse mit der Spitze der inneren Flamme. Ist der Körper, der an und für sich der Flamme eine rothe Farbe gab, Lithion, so verschwindet die rothe Farbe nach dem Zusatze von Chlorbarium nicht. Es gelang auf solche Weise, den Strontian im Cölestin und Strontianit und das Lithion im Lepidolith und Spodumen zu entdecken (*Chem. Gaz.* 1848. *p.* 188.)

Mittel, um sehr kleine Mengen von Weingeist in Flüssigkeiten nachzuweisen, nach Dr. R. D. Thomson. Der Verf. benutzt die Eigenschaft des Weingeistes, die Chromsäure zu grünem Chromoxyd zu reduciren, um geringe Mengen von Weingeist in einer Flüssigkeit nachzuweisen. Ist eine zu prüfende Flüssigkeit gefarbt, oder enthält sie noch andere Stoffe, so muss sie zuerst durch Destillation von dergleichen Beimischungen befreit werden. Enthält die Flüssigkeit flüchtige Säuren, Essigsäure oder Ameisensäure, so muss sie vor der Destillation neutralisirt werden. Man bringt dann in die Flüssigkeit etwas krystallisirte Chromsäure, deren Farbe sogleich in Grün übergeführt wird, wenn Alkohol zugegen ist, wobei man den Geruch von Aldehyd empfindet. Diese Methode ist noch scharf genug, wenn in einer Unze Flüssigkeit nur ein einziger Tropfen Alkohol vorhanden ist. In Ermangelung der Chromsäure wendet man doppelt chromsaures Kali und Schwefelsäure an, man reibt wenige Grane desselben zu Pulver und bringt dieses Pulver in kleine, am besten in unten spitz zugehende Flaschen, und tröpfelt dann conc. Schwefelsäure dazu. Der ungelöst gebliebene Theil des chromsauren Salzes färbt sich bald grün, wenn Alkohol zugegen ist. (*Buchn. Rep. Bd. XLIX.* S. 63—64.)

Anwendung der Verdrängungsmethode auf Infusionen und Decocte, von F. E. Schultz in Blankenese. Der Verf. bedient sich zu Infusionen (z. B. *I. Valerianae*) eines steingutenen Kaffeeaparates, dessen oberer Aufsatz einen flachen grob durchlöcherten Boden hat. Dieser wird mit Fliesspapier bedeckt. Auf das Papier werden die grob gepulverten Species gelegt und mit einem durchlöcherten Deckel beschwert, worauf sie mit heissem Wasser übergossen werden. Eine solche Operation ist bald beendigt, die Colatur klar, der Auszug, wenn die Weite des Filtrirappates im richtigen Verhaltnisse zur Menge der Species steht, vollkommen, und das Geschirr leicht zu reinigen. (*Arch. d. Pharm.* 2. *R. Bd. LIV. S.* 37.)

Ueber *Pasta gummosa*, von Reinige in Gefell. In feuchten Localen verliert die *Pasta gummosa* oft ihre Porosität und ihr Ansehen. Solchem Uebelstande kann man dadurch begegnen, dass man eine derartige Pasta unter Zusatz einiger Tropfen ätherischen Oels mit kaltem Wasser zur Consistenz eines dicken Brei's anrührt und wie gewöhnlich in Papierkapseln ausgiesst. Man trocknet sie hernach scharf aus, und bewahrt sie in trocknen, fest verkorkten Spundgläsern auf. (*Arch. d. Pharm.* 2. *R. Bd. LIV. S.* 160.)

Koakspulver als Putz- u. Schleifmittel, nach H. Reinsch. Nach einigen vom Verf. angestellten Versuchen ist das Koakspulver ein vortreffliches und seiner Wohlfeilheit wegen zu empfehlendes Putz- u. Schleifmittel. Es nutzt z. B. den Stahl der Sägen sehr schnell ab. (*Jahrb. f. pr. Pharm. Bd. XVI. S.* 260.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld** in Leipzig.

Pharmaceutisches Central Blatt.



12. Juli 1848. **№ 31.**

Redaction: *Dr.* **W. Knop.**

Ueber den frischen Seidensaft, von Dr. H. Ludwig.

Ludwig hat eine Untersuchung über den frischen Seidensaft angestellt. Das Material für diese Untersuchung erhielt er von Herrn von Trentovius, Mitglied des landwirthschaftlichen Vereins zu Jena, dem es im vorigen Jahre gelang, in seiner zu Jena angelegten Seidenraupenzucht fast 100 Pfd. (pr. Gew.) Cocons zu gewinnen, die eine Seide lieferten, welche nach dem Zeugnisse eines Seidenhändlers der besten im Jahre 1847 gebauten Seide beigezählt werden konnte. Einige Wägungen der Raupen, Cocons und Puppen stimmen sehr gut mit den früher vom Grafen Dandolo angestellten überein. Das Gewicht von Raupen, die sich ihrer Excremente völlig entleert hatten, betrug kurz vor dem Einspinnen im Mittel 4,7 Grm. Das Gewicht solcher Raupen, die noch frassen, ebenfalls kurz vor der Zeit, wo sie sich einspinnen, genommen, betrug im Mittel 6,4 Grm. Das Gewicht ausgebildeter noch fressender Raupen betrug im Mittel 5,8 Grm. Von den frischen Cocons wogen 108 Stück ½ Pfund = 233,8 Grm. oder ein Cocon durchschnittlich 2,165 Grm. Ein unversehrter Cocon, dessen Puppe durch Wasserdampf getödtet war, wog im völlig lufttrocknen Zustande 0,582 Grm. Ein aufgeschnittener, leerer, lufttrockner Cocon wog 0,335 Grm.

Die frisch aus dem Körper im Einspinnen begriffener Seidenraupen genommenen Seidenschläuche haben eine Dicke, welche die eines Taubenfederkiels höchstens erreicht. Der darin eingeschlossene

Seidensaft ist bernstein- bis goldgelb, glasartig durchsichtig, dick und zähe. Die vollen Schläuche färben kaltes Wasser, wenn sie damit geschüttelt werden, goldgelb, und geben ihren Inhalt an siedendes Wasser vollkommen ab, wobei die farblosen Häute, die nur ein Geringes, im Vergleich mit dem Inhalte, ausmachen, zurückbleiben. Eine solche wässrige Lösung des Seidensaftes schäumt beim Erhitzen bis zum Sieden stark, ohne aber im Mindesten zu gerinnen. Sie enthält daher kein Eiweiss. Sie hat keine Reaction auf Pflanzenfarben und hinterlässt beim Abdampfen einen weissen schaumigen Rückstand, der beim Erhitzen bis zur Verkohlung den Geruch versengter Federn verbreitet, schwierig verbrennt und keine merkliche Menge Asche hinterlässt.

Lässt man die wässrige Lösung 36 Stunden lang in verschlossenen Gefässen stehen, so erstarrt sie zu einer zitternden Gallerte, die sich beim Schütteln mit einer grösseren Menge Wasser und auch beim Kochen mit Wasser nicht vollkommen wieder löst. Lässt man einen Tropfen der heissen Lösung von einem Glasstabe herabfallen, so erstarrt die Lösung während des Falles zu einem Seidenfaden, an dem der übrige Theil des Tropfens hängen bleibt.

Wird die frische wässrige Seidenlösung mit einem Tropfen Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure oder Salpetersäure versetzt, so scheidet sich der Seidenstoff in Flocken ab, die an die Oberfläche des Wassers treten und eine zähe zusammengeballte Masse bilden, welche sich in einer grösseren Menge hinzugesetzter Säure nicht wieder auflöst. Setzt man aber sogleich viel der Säure dazu, so bleibt die Lösung anfangs klar und dünnflüssig und gesteht erst nach einigen Stunden zu einer Gallerte.

Der frische Seidensaft verhält sich zu Salzsäure ganz ähnlich, wie die eiweissartigen Körper. Kocht man die gefüllten Schläuche mit dieser Säure, so entsteht eine schmutzigviolette Auflösung, die nach einigem Stehen einen bräunlich grünen Bodensatz giebt. Diese Reaction kommt nur dem Inhalte der Schläuche zu, da die mit Wasser ausgezogenen Schläuche mit Salzsäure nur eine gelbliche Flüssigkeit geben.

Die Substanz des frischen Seidensaftes ist vom Fibrin, Albumin und Casein verschieden. Kaliumeisencyanür giebt in der wässrigen, ferner in der sogleich mit viel Essigsäure und in der mit Ammoniak versetzten Lösung keinen Niederschlag.

Quecksilbersublimat, Alaunlösung, Kalkwasser, unterchlorigsaures Natron nebst Salzsäure, salpetersaures Silberoxyd, auch das mit Ammoniak versetzte, geben keine Niederschläge in der Lösung des Seidensaftes.

Gerbsäure oder Galläpfelaufguss geben in geringer Menge oder im Ueberschusse zugesetzt einen flockigen, zähen, dem gerbsauren Leime ähnlichen Niederschlag. Neutral essigsaures Bleioxyd, Kupfervitriol bringen gallertartiges Gerinnen derselben hervor.

Aetznatronlauge bewirkt keine merkliche Veränderung. Setzt man einige Tropfen Kupfervitriollösung dazu, so wird nur ein Theil Ku-

pferoxydhydrat gefällt, ein anderer Theil bleibt mit violetter Farbe in Auflösung, aus welcher die Base auch beim Kochen nicht gefällt wird. Das Kupferoxyd wird hierbei auch nicht reducirt. Die mit Alkali gekochte Seidenlösung entwickelt bei Zusatz von Salzsäure durchaus keinen Schwefelwasserstoff, wenn demnach der Schwefel in demselben nicht etwa ganz und gar mangelt, so ist er jedenfalls geringer als im Leim, Legumin oder Eiweiss.

Der Seidensaft ist, nach dem Bisherigen, von den Proteinsubstanzen bestimmt verschieden, denn seine wässrige Lösung wird durch Kaliumeisencyanür, Sublimatlösung und bei Siedehitze nicht gefällt. Dem Leim steht er näher als diesen Substanzen, doch ist er durch seine Fällbarkeit durch Säuren und essigsaures Blei- und Kupferoxyd, seine Indifferenz gegen unterchlorigsaures Natron verschieden. Dem Chondrin oder Knorpelleim steht der Seidensaft in Hinsicht seines chemischen Verhaltens am nächsten, denn die mit jenen Namen bezeichnete Substanz gesteht in ihrer wässrigen Lösung wie der Seidenstoff zu einer Gallerte, wird durch Gerbsäure und neutral essigsaures Bleioxyd gefällt, während sie mit Kaliumeisencyanür keinen Niederschlag giebt und beim Kochen nicht gerinnt. Im Verhalten zu Essigsäure, die beide Substanzen niederschlägt, unterscheidet sich das Chondrin vom Seidenstoffe; denn das dadurch gefällte Chondrin löst sich in überschüssiger Essigsäure nicht wieder auf. Der Haupt unterschied liegt im Verhalten zu Alaunlösung, unterchlorigsaurem Natron und Sublimat, welche das Chondrin, nicht aber den Seidenstoff niederschlagen. Die Eigenschaft des Seidenstoffs, dass er, wie Fibrin, sobald er mit der Luft in Berührung kommt, gerinnt, liegt nach des Verf. Vermuthung in einer beginnenden Säuerung, welche diese Erscheinung wie beim Käsestoff bedingen mag.

Es ist aus dem Bisherigen klar, dass Leim und Eiweiss nicht im frischen Seidensafte enthalten sind. Der Verf. macht daher darauf aufmerksam, dass diese Substanzen, die Mulder in der Rohseide gefunden hat, ebensowohl wie dessen Fibroin (der Hauptbestandtheil der Rohseide nach Mulder) nur Zersetzungsproducte des ursprünglichen Seidenstoffs sein können. Das Fibroin, was Mulder auch in den Herbstfäden und Crookewitt im Meerschwamm angetroffen haben, hat andere Eigenschaften als der frische Seidenstoff, denn es ist in Wasser, Essigsäure und Ammoniak unlöslich, in Aetzkali unter Zersetzung löslich. Auch löst es sich in concentrirter Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure. Der Verf. macht zugleich darauf aufmerksam, dass Mulder unter den Bestandtheilen des Fibroins nicht den Schwefel, dagegen Leim und Eiweiss als Bestandtheile der Rohseide angiebt, wonach der frische Seidenstoff Schwefel enthalten müsste, den man unter den Resultaten der Analysen Mulder's vom Seidenleim und Seideneiweiss vermisst. Eine gelbe neapolitanische Rohseide besteht nämlich nach Mulder aus 53,37 Seidenfaserstoff oder Fibroin, 20,66 Leim, 24,43 Eiweiss, 1,39 Wachs, 0,05 Farbstoff, 0,10 Fett. Eine weisse rohe levantische Almasinseide aus 54,04 Fibroin, 9,08 Leim, 25,47 Eiweiss, 1,11 Wachs, 0,05 Farbstoff.

0,30 Fett und Harz. Der Farbstoff, Leim, das Fett, Eiweiss zog Mulder durch Behandeln der Rohseide mit Weingeist, Wasser und Essigsäure aus. Die hierin unlösliche Faser ist das Fibroin, was nach Mulder die Zusammensetzung $C_{39} H_{31} N_6 O_{17}$ hat. Es wird von Mulder zu den Hauptbestandtheilen niederer Thierklassen gezählt.

Ausser dem bisher Mitgetheilten, giebt der Verf. noch einige Notizen über den Saft, mit dem der ausgebildete Seidenfalter den Cocon an einer Stelle so weit auflockert, dass er dadurch entschlüpfen kann, über eine andere Flüssigkeit, die die Seidenraupen zuweilen neben den festen Excrementen vor ihrem Einspinnen entleeren, sowie über die Bestandtheile der Excremente der Seidenraupe, und die ihrer Nahrung, der Maulbeerblätter.

Was den ersten dieser Gegenstände anbetrifft, so lockert der gelbe Saft des Seidenfalters bekanntlich sehr bald den damit angefeuchteten Ort des Cocons auf. Dieser Saft reagirt kaum merklich alkalisch, wird beim Aufbewahren schwarzbraun, liefert beim Austrocknen einen schwarzen Rückstand, und dieser beim Glühen 74 p. c. kohlensaures Kali. Die mit diesem Kali verbundene organische Säure konnte, der zu geringen Menge der Substanz halber, nicht untersucht werden. Sehr wahrscheinlich beruht das Schwarzwerden der Cocons, was beim Absterben der Puppen zuweilen eintritt, darauf, dass die Puppen vor ihrem Tode diesen Saft von sich geben.

Man hat hier und da angegeben, dass die Flüssigkeit, welche von den Seidenraupen von Zeit zu Zeit vor ihrem Einspinnen neben den festen Excrementen abgesondert wird, Harnsäure enthalte. Der Verf. fand dieses nicht bestätigt, nachweisbar zeigte sich eine nicht näher zu bestimmende organische Substanz und Chlorkalium.

Die Excremente der Seidenraupe verlieren bei 100° 61 p. c. Wasser, sie sind fein zertheilte Maulbeerblätter, und durch deren Chlorophyll noch grün gefärbt. Auch haben sie den Geruch der Maulbeerblätter behalten. Sie hinterlassen 6,3 p. c., oder auf trockne Excremente bezogen, 16 p. c. weisse Asche, welche grösstentheils aus kohlens. Kali, Chlorkalium und kohlens. Kalk und etwas phosphorsaurem Kalk, nebst geringen Mengen Talkerde und Schwefelsäure besteht. Die Excremente enthalten, nach Abzug der 61 p. c. Wasser und 6,3 p. c. Asche, 32,7 p. c. organ. Substanz, die grösstentheils aus mit Chlorophyll versehener Pflanzenfaser besteht. Davon sind etwa 5 p. c. in Wasser lösliches Extract oder aufquellender Schleim. Die vom Verf. angegebenen Reactionen des wässrigen Auszuges dieser Excremente sprechen dafür, dass sie eine Säure aus der Klasse der Huminsäuren enthalten.

Was endlich die Bestandtheile der Maulbeerblätter (der des weissen Maulbeerbaums) anbetrifft, so fanden sich darin Pflanzeneiweiss, Aepfelsäure, Phosphorsäure, Schleim, Zucker, Chlorophyll, Holzfaser, Wasser und unorganische Salze. Da dieses die gewöhnlichen Bestandtheile der Blätter der dicotyledonischen Gewächse sind, so kann man aus der chemischen Zusammensetzung derselben nicht erklären, warum die Seidenraupe nur Maulbeerblätter frisst.

Das Pflanzeneiweiss der Maulbeerblätter wird aus dem kalt gepressten Safte durch sogleich dazu gefügte Essigsäure (wie Legumin, Thiercasein und Seidenstoff) gefällt. Der Niederschlag löst sich in überschüssiger Essigsäure und in Ammoniak nicht wieder auf. Aus seiner braunen Lösung in kochender Natronlauge schlägt Salzsäure grauweisse Flocken nieder, während Schwefelwasserstoff entweicht. Dieses Eiweiss enthielt nach der Reinigung durch Aether, Weingeist und Wasser neben Kalk eine nicht unbedeutende Menge Kieselsäure.

Eine Vergleichung der Bestandtheile der Excremente mit denen der Blätter zeigt, dass ersteren das Pflanzeneiweiss fehlt, und dass sie statt der Aepfelsäure eine Säure aus der Klasse der Huminsäuren enthalten. (*Arch. d. Pharm.* 2. *R. Bd. LIV. S.* 142—155.)

Ueber das spec. Gewicht der Thonerde, Beryllerde, Talkerde und des Eisenoxyds, von H. Rose.

Rose hat seine Untersuchung über die spec. Gewichte, welche bei der Titan-, Niob-, Pelop- und Tantalsäure zu so merkwürdigen Resultaten führten, auf noch andere Oxyde ausgedehnt, und theilt über einige Folgendes mit.

Spec. Gewicht der Thonerde. Nur wenige Oxyde machen bei der Bestimmung ihres spec. Gewichtes so viel Schwierigkeiten als die Thonerde, welche hauptsächlich darin liegen, dass man Quantitäten von einigen Grammen nicht leicht mit grosser Genauigkeit wägen kann. Ferner findet man, dass selbst eine sehr stark geglühte Thonerde, die nach dem vollständigen Erkalten mit Wasser übergossen wird, sich bedeutend erwärmt, was auf der Bildung eines Hydrates zu beruhen scheint. Demnach muss man voraussetzen, dass bei Vergleichung des Gewichtes einer solchen unter Wasser und in Luft gewogenen Thonerde nicht das richtige spec. Gewicht gefunden werde, und es können die meisten Bestimmungen der spec. Gewichte von Thonerde, die nicht bei der stärksten Hitze geglüht wurde, daher nicht unbedingt richtig sein.

Eine über der Spirituslampe lange Zeit geglühte reine Thonerde hatte das spec. Gew. von 3,87 3,899. Setzte man diese einem sechsstündigen Kohlenfeuer aus, so wurde ihr spec. Gew. 3,750—3,725, also geringer als zuvor. Aus dem so eben angeführten Gründen verdienen diese beiden Bestimmungen aber wenig Zutrauen, es konnte das absolute Gewicht der Thonerde nicht mit grosser Genauigkeit bestimmt werden, und es trat beim Uebergiessen derselben mit Wasser eine starke Erwärmung ein.

Dieselbe Thonerde setzte man hierauf der Hitze des Porcellanofens aus. Sie nahm dadurch bedeutend an Volumen ab, ohne indessen zusammenzusintern. Eine krystallinische Beschaffenheit konnte man unter dem Mikroskope nicht daran wahrnehmen. Sie eignete sich in dieser Form indessen sehr gut zur Bestimmung des spec. Gewichtes, denn ihr absolutes liess sich sehr genau bestimmen und

sie erwärmte sich nun beim Umrühren mit Wasser nicht mehr. Ihr spec. Gew. in diesem Zustande war 3,999, welches mit dem der in der Natur als Corund, Saphir und Rubin vorkommenden Thonerde sehr gut übereinstimmt. Hierüber hat nämlich Graf Schaffgotsch Versuche angestellt, die er dem Verfasser mittheilte. Er fand das spec. Gewicht von verschiedenen ganzen Corundkrystallen 3,899; 3,929 u. 3,974. Im gepulverten Zustande war dasselbe 4,0067; 3,989 u. 4,008. Die Dichte von geschliffenen Saphiren war 3,9998 u. 4,0001, die vom geschliffenen Rubin 3.994. Aus dem Atomgewichte der Thonerde nach Berzelius = 641,8 und dem von Rose und Schaffgotsch bestimmten spec. Gew. 4 findet man das Atomvolum der Thonerde = 160,45.

Spec. Gew. der Beryllerde. Die basisch kohlensaure Beryllerde, welche aus ihrer Auflösung in kohlensaurem Ammoniak durch Erhitzen niederfällt, bildet ein leichtes Pulver. Sie erscheint unter dem Mikroskope nicht, oder vielleicht undeutlich krystallinisch. Sie verliert, über der Spirituslampe geglüht, ihre Kohlensäure und ihren Wassergehalt und bildet ein sehr lockeres Pulver, das unter dem Mikroskope nicht krystallisirt erscheint und in Salzsäure schwer löslich ist. Das spec. Gew. konnte, der grossen Lockerheit wegen, nur an sehr kleinen Mengen Substanz bestimmt werden. Man fand 3,090 – 3,083

Dieselbe Beryllerde setzte man nun dem Feuer des Porcellanofens aus, wodurch sie sich in eine zusammengebackene Masse von geringem Volum verwandelte, die sich im Achatmörser leicht zerdrücken liess. Sie erschien unter dem Mikroskope ganz und gar aus schön ausgebildeten Krystallen bestehend, die, so weit man urtheilen konnte, reguläre Prismen wie der Corund bildeten. Ihr spec. Gew. in diesem Zustande war 3,021. Dieses Gewicht ist niedriger als das der blos über der Lampe geglühten, ein Verhalten, das um so mehr auffällt, als das Volum der amorphen bei heftigem Glühen um ein so Bedeutendes schwindet.

Die Beryllerde, welche Ammoniak aus ihrer Lösung in Salzsäure niederschlägt, hat nach dem Glühen über der Lampe ein viel geringeres Volum als die durch Glühen der kohlensauren Verbindung dargestellte Erde. Sie sieht dann wie die Thonerde aus und erscheint wie diese unter dem Mikroskope als durchscheinende Masse, in der man keine Spur von Krystallisation bemerkt. Diese grössere Dichte ist aber nur scheinbar, denn Rose fand, dass sie dasselbe spec. Gew. hatte wie die schwach geglühte kohlens. Erde, nämlich 3,096. Im Feuer des Porcellanofens zog sich diese Probe zu einer Masse zusammen, welche unter dem Mikroskope krystallinisch erschien und eine Dichte von 3,027 hatte. Dieses ist mit dem spec. Gew., was die auf dieselbe Weise behandelte, aus der kohlensauren Verbindung dargestellte Beryllerde zeigte, gleich.

Wählt man von den beiden Bestimmungen des spec. Gewichtes der im Porcellanofen geglühten Beryllerde 3,021 u. 3,027 die erstere, da die Krystalle die Gestalt des Corunds hatten, so findet man das

Atomvolum derselben unter Voraussetzung der mit der Thonerde gleichen atomistischen Zusammensetzung von 2 At. Metall auf 3 At. Sauerstoff = 157, was von dem vorhin für die Thonerde bestimmten = 160,45 so wenig abweicht, dass die gleichartige Zusammensetzung der Thonerde und Beryllerde dadurch als bewiesen angesehen werden kann. Würde man annehmen, dass die Thonerde aus gleichen Atomen Metall und Sauerstoff bestehe, so betrüge das Atomvolum 52,3. Um dieses letztere Atomvolum mit dem eines anderen Oxyds von der Zusammensetzung aus 1 At. Metall auf 1 At. Sauerstoff vergleichen zu können, wurde auch noch das spec. Gew. der Talkerde bestimmt.

Spec. Gew. der Talkerde. Die Bestimmung des spec. Gew. dieser Erde ist sehr schwierig, und in allen Fällen, wo nicht die Hitze des Porcellanofens angewendet wurde, erhielt man keine übereinstimmenden Resultate. Im Porcellanofen aber wird sie krystallinisch. An der Stelle, wo sie das Metall des Platintiegels, in welchem man sie in den Ofen gebracht hatte, berührte, war sie bräunlich geworden, indem das Platin sich durch ihren Einfluss bei der hohen Temperatur oxydirt hatte. Diese braunen Stellen liessen sich indessen leicht von der inneren reinen Masse trennen, die sich unter dem Mikroskope aus lauter kleinen Krystallen bestehend zeigte. In Säuren ist sie in diesem Zustande fast ganz unauflöslich geworden, sie wird erst nach sehr lange Zeit fortgesetzter Behandlung gelöst. Das spec. Gew. dieser krystallinischen Talkerde ist 3,644.

In diesem Zustande ist die Talkerde der ähnlich, welche in dem von Scacchi entdeckten interessanten Minerale vom Vesuv, das derselbe Periklas genannt hat, enthalten ist, und das seine grüne Farbe einem Gehalte von Eisenoxydul verdankt. Scacchi giebt das spec. Gew. des Minerals zu 3,75 an.

Nimmt man das Atomgewicht der Talkerde zu 258,14 und das spec. Gewicht derselben zu 3,644 an, so ist das Atomvolum derselben 71.

Von den Oxyden, welche aus 1 At. Metall und 1 At. Sauerstoff bestehen, kann man hinsichtlich der Dichtigkeit nur wenige mit derjenigen Talkerde vergleichen, welche durch eine sehr hohe Temperatur in den krystallinischen Zustand versetzt worden ist. Genth hat ein krystallisirtes Nickeloxyd untersucht, welches er aus dem Gaarkupfer ausschied, und das daher auch einer hohen Temperatur ausgesetzt gewesen ist. Es zeichnet sich ebenfalls durch seine Schwerlöslichkeit in Säuren aus und krystallisirt wie der Periklas in regulären Octaëdern.

Genth bestimmte das spec. Gew. zu 5,745, woraus ein Atomvolum von 81,7 folgen würde, was sehr von dem der krystallisirten Talkerde abweicht. Der Verf. bewog daher Genth, die Untersuchung über das spec. Gew. des merkwürdigen Nickeloxyds zu wiederholen. Es wurde in der That durch neuere Untersuchungen zu 6,605 bestimmt, woraus genau dasselbe Atomvolum fogt, wie das, welches sich durch die krystallisirte Talkerde ergiebt, nämlich 71.

Es ergiebt sich durch diese grosse Uebereinstimmung in den Atomvolumen der Talkerde und des Nickeloxyds, welche sehr von dem der krystallisirten Beryllerde abweichen, wenn man diese aus gleichen Atomen von Metall und Sauerstoff zusammengesetzt annimmt, dass eine solche Zusammensetzung bei der Beryllerde in der That nicht stattfinden kann.

Spec. Gew. des Eisenoxyds. Das Atomvolum des Eisenoxyds ist von dem der Thonerde verschieden, wenn man ersteres aus dem spec. Gew. des Eisenglanzes, letzteres aus dem des Corunds berechnet. Eine Probe von Eisenoxyd, was aus der Lösung des Chlorids durch Ammoniak gefällt war, hatte das spec. Gewicht 5,169. Nachdem es drei Stunden lang einem Kohlenfeuer ausgesetzt war, zeigte es sich sehr zusammengesintert und erschien schon unter der Loupe krystallinisch. Seine Farbe war schwarz, die des Pulvers aber roth. Das spec. Gew. in diesem Zustande war 5,037.

In der Hitze des Porcellanofens verwandelte sich das Eisenoxyd in eine geschmolzene schwarze Masse, deren Pulver ebenfalls schwarz war. Die Auflösung dieser Masse in Salzsäure gab mit Kaliumeisencyanid einen dunkelblauen Niederschlag, mit Ammoniak aber nicht einen so dunklen, wie eine Lösung von Magneteisenstein. Der Umstand, dass man das Eisenoxyd nicht ohne Zersetzung einer sehr hohen Temperatur aussetzen kann, ist wohl der Grund, dass man bei Bestimmung seines spec. Gewichtes Zahlen erhält, die denen der Thonerde und Beryllerde, wenn sie dem Porcellanofenfeuer ausgesetzt wurden, nicht entsprechen.

Das spec. Gew. des krystallisirten Eisenglanzes ist von G. Rose zu 5,191, 5,214 und 5,230 bestimmt worden. Letztere Dichtigkeit entspricht einem Atomvolum des Eisenoxyds von 191. Es ergiebt sich hieraus, dass ungeachtet der Gleichheit der Krystallform des Corunds und des Eisenglanzes beide nicht eine analoge Dichtigkeit haben. Die Auflöslichkeit des Eisenglanzes in Chlorwasserstoffsäure, und die Nichtauflöslichkeit des Corunds in derselben, ist vielleicht eine Folge davon. Aber in jedem Falle ist die Gleichheit der Form und das verschiedene Atomvolum bei der Thonerde und dem Eisenoxyde in hohem Grade bemerkenswerth. (*Bericht d. Akademie der Wissenschaften zu Berlin.* 1848. *S.* 166—171.)

Beiträge zur Kenntniss der Eisenhohofenschlacken, v. Rammelsberg. (Schluss.)

Zerfallende Schlacken. Gewisse Hohofenschlacken gerathen, wie zuerst Zincken beobachtete, nach dem Erstarren in eine Art von Bewegung, wobei sie entweder krystallisiren oder zu einem lockeren Pulver zerfallen. Rammelsberg hat solche Schlacke in seinem Laboratorium untersuchen lassen, die Zahlen unter I. drücken die Zusammensetzung einer dichten steinigen Probe von hellgrüner Farbe, die unter II. und III. die eines solchen Pulvers aus, das

durch eine von selbst zerfallende Schlacke entstanden und von gelblicher Farbe war. Zu allen drei Versuchen diente ein früher gesammeltes Material.

	I. Nach Bierecker.	II. Nach Prange.	III. Nach Biernecker.
Kieselsäure	36,22	36,17	36,12
Thonerde	8,14	8,17	6,15
Manganoxydul	23,52	20,74	26,94
Eisenoxydul	2,14	2,33	1,60
Kalkerde	28,01	31,73	28,22
Talkerde	1,92	0,53	0,92
Schwefel	—	0,65	—
	99,95	100,32	99,95.

Es ergaben sich aus diesen Analysen die folgenden unter A. aufgeführten Sauerstoffverhältnisse (4 : 1 : 5), welche zu der Formel $4(3RO, SiO_3) + Al_2O_3SiO_3$ führen. Setzt man aber $3Al_2O_3 = 2SiO_3$, so hat man die unter B aufgeführten Verhältnisse 1 : 1,5 oder 2 : 3, wonach diese Schlacken als Halbsilicate (Aluminate) $2RO + \frac{SiO_3}{Al_2O_3}$ od. $3RO + 2SiO_3 + 3RO + SiO_3$ erscheinen.

	A. RO	Al_2O_3	SiO_3	B. RO	(SiO_3 + Al_2O_3)
I)	= 3,80 :	1 :	4,98	= 3,80 : 5,64	= 1 : 1,49
II)	= 3,78 :	1 :	4,93	= 3,78 : 5,59	= 1 : 1,48
III)	= 5,15 :	1 :	6,54	= 5,15 : 7,20	= 1 : 1,40.

Ein später zu Mägdesprung gesammeltes Material von zerfallender Schlacke hat Rammelsberg untersucht. Seine Analyse ergab:

Kieselsäure	35,37	18,38	
Thonerde	6,02	2,81	
Eisenoxydul	1,26	0,28	
Manganoxydul	20,52	4,59	
Kalkerde	35,90	10,21	15,50
Talkerde	0,83	0,33	
Baryterde	0,06	—	
Kali	0,58	0,08	
Schwefelcalcium	0,70		
	101,24.		

Setzt man auch hier $3Al_2O_3 = 2SiO_3$, so ist das Sauerstoffverhältniss von Base zu Säure = 1 : 1,3. Setzt man dafür 1 : $^4/_3$, so ist die Schlacke $3RO + 2SiO_3 + 2(3RO + SiO_3)$.

Es ergiebt sich daher, dass die gewöhnliche Schlacke ein Bisilicat, die zerfallende Schlacke aber neben diesem auch noch ein Einfachsilicat enthält, und vielleicht ist die Sonderung dieser beiden verschiedenen Verbindungen die Ursache jener Erscheinung, dass diese Schlacken nach dem Erstarren zu Pulver zerfallen.

Wenn man diese Analysen mit der einer Schlacke vergleicht, die unter ähnlichen Verhältnissen, übrigens aber an einem sehr verschie-

denen Orte fällt, so findet man eine grosse Uebereinstimmung in ihren Zusammensetzungen. Nach einer Analyse von Audibert hat nämlich eine Schlacke von der Eisenhütte bei Pisogna, woselbst weisses Roheisen in Blauöfen fabricirt wird, die Zusammensetzung 2 RO + SiO_3.

II. Schlacke von Olsberg bei Bigge in Westphalen. An diesem Orte wird der Roth- und Brauneisenstein von Brilon mit heissem Winde verschmolzen. Die Schlacke ist hellgrau und zum Theil ausgezeichnet krystallisirt, ihre Krystalle haben die Form des Augits, ein rhombisches Prisma von 87° u. 93° oft von einem augitartigen Flächenpaar am Ende zugeschärft. Sie sollen zuweilen die Grösse eines Zolls erreichen. Ihr spec. Gew. ist 3,024. Sie wird von Säuren nur wenig angegriffen. Von dieser Schlacke sind zwei früher angestellte Analysen von Percy u. Forbes vorhanden. Unter I. ist eine von Rammelsberg mit krystallinischer Grundmasse, unter II. eine von Percy mit Krystallen, unter III. eine von Forbes mit der krystallinischen Masse angestellte Analyse aufgeführt.

	I.	II.	III.
Kieselsäure	55,25	53,37	53,76
Thonerde	5,70	5,12	4,76
Kalkerde	27,60	30,71	29,48
Talkerde	7,01	9,50	9,82
Manganoxydul	3,16	1,41	1,30
Eisenoxydul	1,27	0,95	1,48
	100,00	100,06	100,60.

Die sich hieraus ergebenden Sauerstoffverhältnisse sind unter A. und unter der Voraussetzung, dass 3 Al_2O_3 = 2 SiO_3 sei, unter B. aufgeführt.

	A.			B.	
	RO	: Al_2O_3	: SiO_3	RO	: (Al_2O_3+SiO_3)
I)	= 11,16	: 2,66	: 28,71	11,60	: 30,48
II)	= 12,80	: 2,80	: 27,72	12,80	: 29,59
III)	= 12,87	: 2,22	: 27,93	12,87	: 29,41.

Wenn man hieraus das Mittel = 1 : 2½ nimmt, so ist diese Schlacke 6 RO + $\frac{5\ SiO_3}{5\ Al_2O_3}$, d. h. eine Verbindung von Bisilicat (Aluminat) und Trisilicat (Aluminat) in dem Verhältnisse, dass beide gleichviel Basis enthalten: 3 RO + $\frac{2\ SiO_3}{2\ Al_2O_3}$ + 3 (RO + $\frac{SiO_3}{Al_2O_3}$).

Nach dieser Formel ist auch eine Schlacke zusammengesetzt, welche sich beim Ausbrechen des Hohofens von Oberweiler in Breisgau im Gestell fand und von Walchner untersucht wurde. Sie ist ebenfalls grauweiss, glasglänzend, durchscheinend, vollkommen blättrig und dem Tafelspath 3 CaO + 2 SiO_3 sehr ähnlich. Sie wird von Salzsäure zersetzt. Sie kann, wie Rammelsberg aus den Resultaten Walchner's schliesst, als 3 (3 CaO + 2 SiO_3) + Al_2O_3, SiO_3 oder

im Einklange mit der Formel für die vorige Olsberger Schlacke als $3\,CaO + \frac{2}{2}\frac{SiO_3}{Al_2O_3} + 3\,(CaO + \frac{SiO_3}{Al_2O_3})$ betrachtet werden.

III. Hohofenschlacke von Ilsenburg am Harz. Die Schlacke, welche RAMMELSBERG in seinem Laboratorium untersuchen liess, hatte die normale Beschaffenheit einer Hohofenschlacke von Erzeugung grauen Roheisens mit Holzkohlen. Sie ist glasig, grau, stellenweise bläulich, in dünnen Splittern durchsichtiig, wird aber durch langsames Erkalten steinig und graugelb. Aus dieser Masse treten stellenweise sechsseitige Tafeln hervor. Säuren greifen sie nicht leicht an. Eine von Dr. WALLCOTT GIBBS ausgeführte Analyse dieser Schlacke führte zu dem Resultate:

Kieselsäure	59,56		31,00
Thonerde	5,54		2,58
Eisenoxydul	2,64	0,58	
Manganoxydul	0,99	0,22	9,12
Kalkerde	27,79	7,90	
Talkerde	1,09	0,42	
	97,70.		

Hier ist das Verhältniss des Sauerstoffs der Basen RO zu dem der Kieselsäure + Thonerde = 10 : 36. Gehören die fehlenden 2,3 p. c., wie man voraussetzen darf, den Basen an, so kann diese Schlacke als ein Trisilicat (Aluminat) $RO + \frac{SiO_3}{Al_2O_3}$ betrachtet werden.

Diese Schlacke scheint mit der von F. KOCH sehr genau und krystallographisch beschriebenen und Kieselschmelz benannten Schlacke identisch zu sein. Die Ilsenburger scheint dieselben Krystallformen zu haben und dem 2 und 2gliedrigen Systeme anzugehören. So weit die Analyse KOCH's (die 3 p. c. Verlust hat) einen Vergleich gestattet, sind jene Schlackenkrystalle auch ihrer Zusammensetzung nach mit der Ilsenburger, die RAMMELSBERG analysiren liess, identisch, beide sind Trisilicate.

RAMMELSBERG beschliesst seine Abhandlung mit Hinzufügung der Schlackenanalysen von PERCY, die wir bereits Centralbl. 1847. S. 660 mitgetheilt haben. (*Poggend. Ann. Bd. LXXIV. S.* 95—115.)

Ueber milchsaures Wismuthoxyd, von H. ENGELHARDT.

Die Milchsäure löst das kohlensaure Wismuthoxyd und das Wismuthoxydhydrat nur in geringer Menge auf. Dabei entsteht auch kein unlösliches milchsaures Salz. Dampft man die Säure, nachdem man das kohlensaure Wismuthoxyd oder das Hydrat damit behandelt hat, bis zur Syrupsconsistenz ab, so setzt sich beim Erkalten ein in mikroskopischen Nadeln kryst. Salz ab. Dieses Salz reinigt man von der anhängenden Milchsäure, indem man erst mit Weingeist und dann mit Aether behandelt. Was indessen eine Darstellung dieses Salzes

anbetrifft, so kann diese Methode nicht empfohlen werden. Man versuchte darauf das Salz durch Wechselzersetzung von schwefels. Wismuthoxyd mit milchsaurem Baryt darzustellen. Man erhielt aber kein milchsaures Wismuthoxyd, weil die Zersetzung nur sehr langsam vor sich ging, indem der entstehende schwefelsaure Baryt das in Wasser unlösliche schwefelsaure Wismuthoxyd bedeckt. Ausserdem zeigte sich bei späterer Untersuchung des Salzes $2\ BiO_3 + C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$, das hierbei entsteht, dass dieses Salz in Wasser ganz unlöslich ist. Man würde es demnach ohnehin nicht aus dem Brei von schwefelsaurem Baryt etc. ausziehen können.

Die Darstellung des milchsauren Wismuthoxyds gelang am besten, als man mit Wismuthoxyd möglichst gesättigte Salpetersäure mit einer concentrirten Lösung von milchsaurem Natron mischte. Bei diesem Verfahren muss ein zu grosser Ueberschuss des letzteren Salzes vermieden werden, weil dadurch die Krystallisation des milchsauren Salzes verhindert wird. Sind die beiden Lösungen sehr concentrirt, so scheidet sich ein aus salpetersaurem Natron und milchsaurem Wismuthoxyd bestehender Krystallbrei aus. Zur Trennung des milchsauren Salzes löst man das Gemisch in möglichst wenig Wasser. Hierbei entsteht nur dann eine Trübung, wenn den Salzen auch salpetersaures Wismuthoxyd beigemengt ist, das milchsaure Wismuthoxyd löst sich ohne Trübung mit dem Natronsalpeter und scheidet sich aus der concentrirten Lösung bei ruhigem Stehen bald in krystallisirten Krusten aus. Die Mutterlauge wird mit so viel Weingeist versetzt, dass sie milchig wird, worauf man das Gefäss bedeckt und ruhig bei Seite stellt. Es scheidet sich dann nach einigen Tagen ein zweiter Krystallanschuss aus, der mit dem ersten gleiche Zusammensetzung hat. Durch wiederholten Zusatz von geringen Mengen Alkohol kann man noch immer mehr Salz gewinnen; grössere Mengen von Weingeist scheiden zugleich salpetersaures Natron mit aus, das dann nur mit Verlust durch Wasser vom milchsauren Salze zu trennen ist. Die Analyse eines von Salpetersäure ganz freien Salzes, das bei 100° erhitzt nichts an Gewicht verlor, führte zu der Formel: $BiO_3, C_{12}\ H_{10}\ O_{10} = 2\ BiO_3, 3\ C_{12}\ H_{10}\ O_{10} + BiO_3$.

H	2,553	—	10	2,505
C	17,933	—	12	18,036
O	—	—	10	20,040
BiO_3	59,194	59,099	1	59,419
				100,000.

Dieses Salz $BiO_3, C_{12}\ H_{10}\ O_{10}$ löst sich, mit kaltem Wasser in Berührung gebracht, nur in sehr geringem Maasse. Wird es hingegen damit gekocht, so wird viel des Salzes aufgelöst. Die Lösung krystallisirt jedoch nicht beim Erkalten, setzt aber nach dem Eindampfen Krystallkrusten ab, welche von wenig Wasser aufgelöst werden; durch mehr Wasser wird eine starke Trübung hervorgebracht. Eine nähere Untersuchung dieses Verhaltens hat der Verf. nicht angestellt, doch scheint es nach alle diesem, dass sich das Salz beim

Kochen in ein saures, welches durch viel Wasser wieder einer Zersetzung unterliegt, und in die Verbindung 2 BiO_3, C_{12} H_{10} O_{10} zerlegt; denn der in kochendem Wasser unlösliche Rückstand zeigt alle Eigenschaften desselben.

Das Eingangs erwähnte Salz, was bei Behandlung von kohlensaurem Wismuthoxyd oder Wismuthoxydhydrat mit überschüssiger Milchsäure entsteht, hat dieselbe Zusammensetzung; es hinterliess 59,155 p. c. Milchsäure.

Ein milchsaures Wismuthoxyd von anderer Zusammensetzung, dessen Formel nämlich 2 Bi O_3, C_{12} H_{10} O_{10} = 2 Bi O_3, 3 C_{12} H_{10} O_{10} + 4 BiO_3 ist, erhielt man, indem man in die mässig verdünnte Lösung des milchsauren Natrons die vom salpeters. Wismuthoxyd so eintröpfelte, dass das erstere Salz immer im Ueberschusse vorhanden war. Nach längerem Kochen fiel dann ein reichlicher, pulveriger Niederschlag, der mit Wasser ausgewaschen von Salpetersäure frei wurde, und bei 100° getrocknet, wobei er nichts an Gewicht verlor, 74,329 p. c. Wismuthoxyd hinterliess.

Dieses Salz ist in kaltem und kochendem Wasser unlöslich und wird durch Wasser auch nicht zersetzt. Denn es hinterliess ein solcher mit Wasser ausgekochter Niederschlag 73,92 p. c. Wismuthoxyd.

Bei Behandlung von basisch salpetersaurem Wismuthoxyd mit milchsaurem Natron fand eine nur sehr unvollkommene Zersetzung statt. (*Ann. d. Chem. u. Ph. Bd. LXV. S. 367—371.*)

Ueber die Natur des Wachses, von Benj. Coll. Brodie.

Bekanntlich kann man das Bienenwachs durch siedenden Alkohol in zwei Substanzen zerlegen. Die eine derselben ist darin leichter löslich und hat den Namen Cerin erhalten, die andere ist in Weingeist fast unlöslich und wurde Myricin benannt. Der Verf. hat diese Substanzen von Neuem einer Untersuchung unterworfen, die sich zunächst auf das Cerin erstreckt.

Das Cerin verwandelt sich nach neueren Angaben von Lewy u. von Gerhardt durch Oxydation in Stearinsäure, und stellt zu dieser Säure in demselben Verhältnisse, wie die Aldehyde zu ihren Säuren. Nach des Verf. Untersuchung ist diese Ansicht nicht richtig. Derselbe zeigt nämlich, dass die von jenen Chemikern als Cerin bezeichnete Substanz keine reine und bestimmte Verbindung ist, sie ist vielmehr zum grösseren Theile das Hydrat einer organischen Säure, die im Bienenwachs fertig gebildet vorhanden ist.

Man erhält diese Säure am leichtesten, wenn man eine Alkohollösung vom Cerin mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd in Weingeist fällt, worauf sie durch Wiederauflösen und Fällen weiter gereinigt wird. In reinem Zustande ist diese Säure eine weisse, zerbrechliche krystallinische Masse, die bei 79—80° C. schmilzt. Die Analyse des Silbersalzes dieser Säure führte zu der Formel C_{54} H_{53} O_3 + AgO, woraus sich für die Säure die Formel C_{54} H_{54} O_4 ergiebt.

Der Aether dieser Säure hat die Zusammensetzung $C_{58} H_{58} O_4 = C_{54} H_{53} O_3 + C_4 H_5 O$.

Diese Säure, welcher der Verf. den Namen Cerotinsäure (*Cerotic acid*) giebt, ist flüchtig, sie wurde nach der Destillation in demselben Zustande wieder erhalten, in dem man sie durch blosse Krystallisation aus dem Wachse gewann.

Chlor verwandelt diese Säure in eine gummi- oder harzähnliche Substanz, welche aber noch alle Eigenschaften einer Säure hat. Die Formel dieser Substanz ist $C_{54} H_{42} C_{12} O_4$. Sie liefert einen Aether von der Zusammensetzung $C_{58} H_{46} Cl_{12} O_4$.

Die Cerotinsäure destillirt nur dann unzersetzt, wenn sie ganz rein ist. Im unreinen Zustande, oder in Gemengen mit anderen Substanzen des Wachses, zersetzt sie sich bei der Destillation ganz und gar, und liefert lauter flüchtige Oele, weshalb man sie niemals unter den Destillationsproducten des Wachses finden kann. Im gewöhnlichen Bienenwachs findet sich diese Säure ungefähr zu 22 p. c. Sie wurde in allen europäischen Bienenwachsarten gefunden. Dagegen zeigte es sich, dass sie in einem von Ceylon erhaltenen Bienenwachse ganz und gar fehlte, ein Umstand, der insofern bemerkenswerth erscheint, als demnach die Bienen unter verschiedenen klimatischen Verhältnissen Variationen hinsichtlich ihrer Natur zeigen. Die Untersuchung eines chinesischen Wachses, das ganz das Ansehen von Wallrath hatte, nur etwas härter war, und nach der Meinung des Verf. ebenfalls ein Secret von Insecten ist, verhielt sich auf folgende Weise.

Es wurde beim Schmelzen mit Kalihydrat in zwei verschiedene Substanzen zerlegt. Die eine ist eine Wachssäure, die sich mit dem Kali zu einer Seife verbindet, die andere eine in dieser Seife lösliche Substanz. Man fällt die Seifenlösung mit Chlorbarium und zieht das Barytsalz mit Aether oder anderen geeigneten Lösungsmitteln aus, wodurch man das Barytsalz rein erhält und die beiden Substanzen getrennt werden. Die hierbei im Aether sich lösende Substanz hat das Ansehen vom Wachs. Ihr Schmelzpunct liegt ungefähr bei 79°. Die Analysen führten zu der Formel $C_{54} H_{56} O_2$, welche den Alkohol der vorhin beschriebenen Säure des gewöhnlichen europäischen Bienenwachses darstellen würde. Der Verf. giebt diesem Körper den Namen Cerotin. Durch Oxydation mit Hülfe von Kalk und Kali kann dieser Alkohol wirklich in Cerotinsäure $C_{54} H_{54} O_4$ verwandelt werden. Dieser Alkohol giebt auch mit Schwefelsäure eine Verbindung von der Formel $SO_3, C_{54} H_{55} O + HO$, welche im Einklange der für Alkoholverbindungen eingeführten Betrachtungsweisen als schwefelsaures Cerotyloxyd erscheinen würde.

Läset man Chlor auf diesen Alkohol einwirken, so wird er zerstört, man erhält einen dem Chloral ähnlichen Körper, der 2 Aeq. Wasserstoff weniger enthält als jener Alkohol. Die Analyse führte nämlich zu der Formel $C_{54} H_{40\frac{2}{3}} Cl_{13\frac{1}{3}} O_2$. Die Substanz hatte ein harzähnliches Ansehen.

Das Barytsalz, von dem man das Cerotin mittels Aether getrennt

hat, ist nach vollkommener Reinigung nichts Anderes als cerotinsaurer Baryt, es enthält also dieselbe Säure, in welche man das Cerotin überführen kann.

Das chinesische Wachs liess sich nicht ohne Zersetzung destilliren. Man erhielt bei der Destillation Cerotinsäure $C_{54}\ H_{54}\ O_4$ und Kohlenwasserstoff. Letzterer besteht vorzugsweise in einer festen Substanz, welche wohl zu denen gehören mag, die man für Paraffin gehalten hat; sie hat die Zusammensetzung $C_{54}\ H_{54}$ und liefert mit Chlor die folgenden Verbindungen: $C_{54}\ H_{36}\ Cl_{18}$; $C_{54}\ H_{33}\ Cl_{21}$; $C_{54}\ H_{32}\ Cl_{22}$. Die Analyse des ganzen chinesischen Wachses führte zu der Formel $C_{108}\ H_{108}\ O_4$, die eine einfache Erklärung ihrer Zersetzungsproducte gestattet. Die Zersetzung durch Kali ist: $C_{108}\ H_{108}\ O_4$ + KO HO = $C_{54}\ H_{53}\ O_3$, KO + $C_{54}\ H_{56}\ O_2$, und die Zersetzung blos durch Hitze $C_{108}\ H_{108}\ O_4$ = $C_{54}\ H_{54}\ O_4$ + $C_{54}\ H_{54}$. (*Chem. Gaz.* 1848. S. 225—227.)

Kleinere Mittheilungen.

Ueber den Stärkegehalt einiger Pflanzen, von J. Shier. Der Verf. hat einige stärkereiche Pflanzen auf ihren Stärkegehalt geprüft. Die Wurzeln derselben wurden alle frisch ausgegraben und auf einer kupfernen Reibemaschine verkleinert. Die Stärkemengen sind meist grösser als diejenigen, welche Haars (Centralbl. 1847. S. 368) in mehreren dieser Pflanzen gefunden hat. Nach Shier's Versuchen enthält:

	Procente Stärke.
Janipha Loeflingii (*Sweet Cassava*)	26,92
Janipha Manihot (*Bitter Cassava*)	24,84
,, ,, Eine zweite Probe	20,26
,, ,, Eine dritte Probe	16,62
Dioscorea sativa (*Common Yam*)	24,47
Maranta arundinacea (*Arrow-Root*)	21,43
,, ,, Eine andere Probe	15,35
Dioscorea? (*Barbados Yam*)	18,75
Caladium sagittaefolium (*Tannia*)	17,05
,, ,, Eine zweite Probe	15,35
Dioscorea aculeata (*Guinea Yam*)	17,03
Musa paradisiaca (*Plantain*)	16,99
Batatas edulis (*Sweet Potato*)	16,31
Dioscorea triphylla (*Buck Yam*)	16,07
,, ,, Eine zweite Probe	15,63
,, ,, Eine dritte Probe	14,83

(*Pharm. Journ. and transact. Vol. VII*, p. 590.)

Ueber neutral äpfelsauren Kalk, von V. Dessaignes u. J. Chautard. Bei der Bereitung der Aepfelsäure nach Liebig's Methode hatte man ungefähr 100 Grammen körnigen neutralen äpfelsauren Kalk mit einer Wasserschicht bedeckt stehen gelassen. Nach Verlauf von zwei Tagen hatte sich das Salz in kuglige Krystallanhäufungen verwandelt, die gegen 1 Millim. Durchmesser hatten. Diese Um-

änderung der Form beruhte auf einer Wasseraufnahme. Das lufttrockne Salz verlor durch Trocknen bei 150—200° 22,49 p. c. und enthielt 24,48, und nach einem zweiten Versuche 24,64 p. c. Kalk. Die Formel $C_8 H_3 O_5$, 2 CaO + 6 HO erfordert 24,77 p. c. Kalk und 23,88 p. c. Wasser. Als dasselbe Salz bei 100° in einem trocknen Luftströme vollständig ausgetrocknet war, lieferte es 30,96 p. c. Kalk. Dieses entspricht der Formel $C_8 H_3 O_5$, 2 CaO + HO, welche 31,93 p. c. erfordert.

Ueber die Säure in der Gerberlohe, von Deuselben. Chautard hat früher (Centralbl. 1845. S. 877) angegeben, dass sich in der Gerberlohe, nachdem sie mit den Fellen in Berührung gewesen ist, Buttersäure fände. Zur Analyse stand nicht genug der Säure zu Gebote, man prüfte die aus der Lohbrühe erhaltene Säure daher hinsichtlich ihres Verhaltens. Sie siedete zum grösseren Theil bei 140° und nur ein geringer Rückstand hatte einen höheren Siedepunct von 160° und darüber. Die Säure wurde mit Ammoniak gesättigt und mit salpetersaurem Silber versetzt. Das gefällte Silbersalz lieferte nach dem Trocknen im luftleeren Raume 53,58 p. c. Silber. Die Wässer, womit man das Salz gewaschen hatte, enthielten noch eine grosse Menge Salzes in Auflösung, was durch Einengen der Lösung und Abkühlen der concentrirten Laugen in weissen körnigen Krystallen erhalten wurde. Dieses hinterliess nach dem Trocknen 56,35 p. c. Silber, und es ergiebt sich hieraus, dass die Säure der Gerberlohe Baldriansäure und Metacetonsäure enthält. (*Journ. de Pharm. et de Chim.* 3. *Sér. T. XIII. p.* 243 – 244.)

Ueber *Rad. Sumbul*, von Buchner. Buchner theilt aus einem Auszuge einer Abhandlung von Dr. Fischer in Petersburg einige Notizen mit, von welchen wir die folgenden, indem wir zugleich auf das seit 1847 über diese Wurzel Mitgetheilte verweisen, entnehmen: Der Name Sumbul wird in Ostindien für mehrere aromatische Vegetabilien gebraucht. Daher heisst auch *Spica Nard* (das Wort *Nard* bedeutet in der persischen Sprache „Duft") „*Sumbul Hindi.*" Diese Pflanze ist die *Nardostachys* (*Valeriana*) *Jatamansi* in den Gebirgen des nördlichen Hindostans. Die aromatisch scharfe Wurzel der *Valeriana celtica* oder *Spica celtica*, die früher auch in Deutschland officinell war, heisst *Sumbul Ekleti* oder *S. Ekelti*, *S. Kumi* und *S. italicus*. (*Buchn. Rep. Bd. XLIV. S.* 76.)

Verfahren zum Aufbewahren der Eier, nach Roucat de Lisle. Es ist eine sehr bekannte Erfahrung, dass sich die Eier, wenn sie in Kalkmilch gelegt werden, längere Zeit gut erhalten. Nach einer von de Lisle im *Bullet. de la Soc. d'Encourag.* Mai 1847 gegebenen Notiz soll man klares Kalkwasser statt der Kalkmilch anwenden, es muss 1½—2 Zoll hoch über den Eiern stehen. Das Gefäss muss natürlicherweise verschlossen werden. (*Dingler's polyt. Journ. Bd. CVII. S.* 320.)

Elektrisches Papier. Barnes in Cambridge giebt über die von Professor Poppe gemachte Erfahrung, dass Papier durch Reiben mit Kautschuk elektrisch wird, eine bestätigende Notiz, indem er bemerkt, dass Papier, was mit Kautschuk derb gerieben wurde, 2—3 Gänsekiels auf der unteren Seite anzog. Barnes hat dieses Verhalten zur Herstellung sehr stark wirkender Leidner Flaschen benutzt. Wenn man Papier, das auf einer isolirten Metallplatte liegt, mit Kautschuk reibt, so erhält man beim Entfernen des Papiers von der Platte ½ Zoll lange Funken. (*Sächs. Gewerbebl.* 1848. *No.* 51. *S.* 308.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld** in Leipzig.



Redaction: Dr. W. Knop.

Pharmakognostisch-merkantilische Notizen.

Die folgenden Notizen sind aus Londoner Briefen an die Herren Brückner, Lampe et Comp. zu Leipzig entnommen.

I. Vegetabilisches Wachs. Man kennt davon mehrere Sorten. Eine derselben wird aus den Beeren der in Südamerika und nahe am Vorgebirge der guten Hoffnung einheimischen Arten der Gattung Myrica gewonnen. Die Beeren haben die Grösse der Pfefferkörner. Man wirft sie in heisses Wasser und sammelt das Wachs, was an die Oberfläche tritt. Aus 160 Gallonen Beeren erhält man 35—40 Pfd. Wachs, das roh grün, nach mehrmaligem Umschmelzen und Reinigen transparent-grün ist. In Amerika braucht man es mit Fett vermischt zu Kerzen. In Südafrika sollen es die Hottentotten statt des Fettes mit Fleisch essen. Nach Thomson hat es ein spec. Gew. von 1,015 und einen Schmelzpunct von 109° F. Dieses Wachs verbrennt mit wenig Rauch, ist in 20 Theilen heissen Alkohols und 4 Th. heissen Aethers löslich. Zu Alkalien und Säuren verhält es sich wie das Bienenwachs.

Eine zweite Sorte Pflanzenwachs wird aus den Rinden der 160 Fuss hohen Palmen der Anden gewonnen, indem dieselben mit heissem Wasser behandelt werden. Es ist nach dem Schmelzen und Raffiniren dunkelgelb und schmilzt bei 215° F. Es ist in Weingeist und Aether leicht, in Alkalien schwer löslich und verbrennt mit vielem Rauch.

Eine dritte Sorte ist die, welche man von den Blättern und Stämmen der brasilianischen Palme *Corypha cerifera* gewinnt. Diese Palme führt in Brasilien den Namen Carnauba-Palme.

Eine vierte wachsartige Substanz ist die von THOMSON Galaktin benannte. Sie erzeugt sich aus der Milch des Kuhbaums (*Galactodendron utile* HUMBOLDT) in Venezuela. Diese Substanz ist zwischen 60 u. 117° F. weich, bei 137° flüssig. Sie löst sich in warmem Alkohol und Aether leicht auf. Die Lösung in Terpentinöl hinterlässt nach vorsichtigem Abdampfen einen durchsichtigen gelben Firniss.

II. Stocklacke. Bekanntlich gewinnt man die Stocklacke von mehreren Pflanzen, welche in Siam, Assam, Pegu und Bengalen wachsen. Sie werden durch den Stich der weiblichen *Coccus Lacca* hervorgebracht. Das weibliche Insect ist roth, rund und flach, von der Grösse einer Laus. Das Männchen ist doppelt so gross und findet sich zu 1 auf 5000 Weibchen. Die Brut kriecht im November und December aus den Eiern, die unter der todten Mutter liegen. Sie geht nicht weit, sondern setzt sich sehr bald an Rinde und Zweigen fest, wo sie einen Milchsaft aus der Pflanze zieht, der ihr zur Nahrung dient und bald hochroth gefärbt erscheint. Zugleich tritt ein gummiartiger Saft aus der Pflanze, der das Insect gewissermaassen inkrustirt. Das scheinbar todte Insect erhält dadurch das Ansehen eines ovalen Säckchens von der Grösse der Cochenille. Später zeigen sich die Eier. Lange bevor die Brut aus den Eiern kriecht, werden die Zweige gebrochen und an der Sonne getrocknet. Sind die Eier nämlich ausgekommen, so enthalten die leeren Zellen nur wenig Farbstoff, welcher in einem späteren Processe *Lac Dye* giebt. Der beste Stocklack kommt von Siam, er ist sehr dick und von Stielen ziemlich frei. Er geht vorzüglich nach Nordamerika, wo er statt Schellack verwendet wird.

Lac Dye ist der mit warmem Wasser aus gestossenem und von Stielen befreitem gepulverten Stocklack ausgezogene und durch Abdampfen gewonnene Farbstoff, den man in quadratische Kuchen formt. Das zurückgebliebene, zerstossene und von Farbstoff befreite Gummi liefert *Lac in granis*, der aber meist zu Schellack verarbeitet wird. Man bringt ihn nämlich in baumwollene Säcke und hält diese so lange über Kohlenfeuer, bis er flüssig geworden ist, worauf man den Inhalt durch Drehen des Sackes auspresst und auf die Blätter der *Musa paradisiaca* fliessen lässt. Wird dieser Schellack zu frisch verpackt, so entsteht daraus der Blocklack.

Lac Dye wird oft nach den Marken der Erzeuger geschätzt, da das Aeussere kein sicheres Kennzeichen bietet. Es bleibt zur Beurtheilung weiter nichts übrig, als Proben damit zu färben. Dergleichen Proben können auf folgende Weise angestellt werden. Man zerschneidet feines ungefärbtes Tuch, das wie gewöhnlich vom Walker für die Färberei vorbereitet ist, in etwa dreizöllige Stücke von ganz gleichem Gewichte (ungefähr 1 Scrupel). Solche Stücke dienen dann für alle spätere Proben. Man bringt dann 5 Gran feinge-

riebenen weissen Weinstein in eine reine Florentiner Oelflasche und giesst ⅝ Pfd. reines Wasser darauf. Man erhitzt, und wenn das Wasser siedet, bringt man das Tuch hinein. Während dieser Zeit hat man 5 Gran *Lac Dye* mit 10 Gran frisch bereitetem Zinnchlorür in einem Mörser zusammengerieben, worauf man etwas Wasser dazugiesst und dieses Gemisch zu der Weinsteinlösung, in welcher das Tuch schon einige Zeit gekocht wurde, hinzusetzt. Die ganze Mischung lässt man nun noch 10—20 Minuten sieden, je nachdem es eine feine oder geringe Sorte *Lac Dye* ist. Die feinen Sorten erfordern nur 10—12, andere Sorten 15—20 Minuten. Das Tuch, welches durch einen Faden suspendirt war, wird nun aus der Flasche gezogen, in kaltem Wasser gewaschen, langsam getrocknet, und dann mässig gepresst. Die meisten Färber wenden nebst dem Weinsteine auch Schmack an, und zwar 2 Th. Schmack auf 5 Th. Weinstein. In der That muss Jeder, der eine bestimmte Qualität *Lac Dye* anzuwenden gewohnt ist, die Proportionen, welche für diese Qualität am nächsten tauglich sind, selbst ausfinden. Die Schwierigkeit, mit welcher die Färber beim Ankauf dieses Farbstoffs stets zu kämpfen haben, hat einen Londoner Farbehändler veranlasst, stets nur eine Qualität *Lac Dye*, und zwar fein gepulvert zu verkaufen, so dass der Färber, ohne erst den *Lac Dye* untersuchen zu müssen, ihn gleich in den ihm bekannten Proportionen verwenden kann. Eine solche constante Sorte bringt der Farbenwaarenhändler dadurch zu Wege, dass er die verschiedenen ihm im Ankaufe vorkommenden Sorten pulvert und durch Mischen in geeigneten Proportionen so zusammensetzt, dass sie stets dasselbe beim Färben leisten. In Folgendem ist eine Uebersicht der Quantitäten gegeben, welche von 1814—1837 in England (Liverpool und London) eingeführt und consumirt wurden. Diese Quantitäten haben in den letzten zwei Jahren noch bedeutend zugenommen. Die erste Importation geschah im Jahre 1802, nämlich 253 Pfd., 1805 betrug sie 1487 Pfd., 1808 7501 Pfd., 1812 198250 Pfd., und seit 1814 erst sind die Quantitäten für Consumo und Export im Zollhause angesetzt worden, wie folgt:

	Importation.	Exportation.	Consumo.
	Pfund.	Pfund.	Pfund.
1814.	278899	5071	133935
1815.	598592	8441	137915
1816.	269373	27414	162894
1817.	384909	23091	234763
1818.	242572	32079	323169
1819.	179511	21707	207063
1820.	411486	49519	912514
1821.	641755	91920	322837
1822.	872967	29578	349351
1823.	539220	13050	414714
1824.	604269	53843	483339

	Importation.	Exportation.	Consumo.	Lager.
	Pfund.	Pfund.	Pfund.	In Kisten seit
1825.	541443	61908	385734	1827.
1826.	760729	68603	395609	
1827.	756315	76875	448270	11538
1828.	512874	54999	397867	11085
1829.	475682	39344	433851	11976
1830.	534341	78099	548865	11834
1831.	913562	115717	597568	12559
1832.	378843	69842	594155	11420
1833.	326894	66447	426460	11457
1834.	708959	89229	398832	11928
1835.	528564	203840	573288	10454
1836.	642436	200975	642615	9492
1837.	1011674	133959	427890	8780.

(*Arch. d. Pharm.* 2. R. *Bd. LIV. S.* 42—46.)

Unterscheidung verschiedener Pflanzenfasern, nach Vincent.

Bisher benutzte der Verf. nur eine stickoxydhaltige Salpetersäure von 36° als Reagens, um die Faser von *Phormium tenax* in Geweben zu entdecken. Diese Säure färbt die Phormiumfaser bei gewöhnlicher Temperatur roth, während die gut gereinigte Hanffaser sich dadurch nicht verändert. Hanf, der in stehendem Wasser geröstet wurde, nimmt eine blasse Rosafarbe an. Leinenfaser, die von der Holzsubstanz gehörig befreit ist, wird durch Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls nicht verändert; wenn man aber erwärmt, so nehmen diese Fasern eine Rosafarbe, die bald wieder verschwindet, an. Man kann ausser der Salpetersäure auch noch Chlorwasser zu demselben Zwecke anwenden. Man feuchtet die zu untersuchenden Gewebe oder gehechelten Waaren mit Chlorwasser an und übergiesst sie 2—3 Secunden nachher mit einigen Tropfen Ammoniak. Sogleich färbt sich die Phormiumfaser violettroth. Wenn man die durch Behandlung mit Chlorwasser und Ammoniak violettroth gewordene Phormiumfaser mit einigen Tropfen Salpetersäure übergiesst, so verliert sie ihre rothe Farbe. Wäscht man sie hierauf aus und trocknet, so tritt nun auch die Reaction der Salpetersäure, die rothe Färbung, noch ein. Die mit Chlor und Ammoniak behandelte Hanffaser erhält nur eine blasse Rosafarbe, die bei solcher Waare, welche in stehenden Wässern geröstet wurde, etwas lebhafter, aber niemals so intensiv wird als bei der Phormiumfaser. Auf der Leinenfaser bringen jene Reagentien fast gar keine Reaction hervor.

Unter den exotischen, monocotyledonischen u. dicotyledonischen Pflanzen, namentlich den Bromeliaceen, Malvaceen, Urticeen, Thymeleen, Leguminosen, Musaceen, Liliaceen und Asklepiadeen kennt man folgende, welche zum Weben taugliche Fasern liefern: *Agave foetida*

(Martinique); *Agave americana*; *Hibiscus cannabinus* (Senegal); *Crotalaria juncea* (Indien); *Boehmeria* (Sandwichinseln); *Oua-ouké* (Sandwichinseln); *Lagetto* (St. Domingo); *Abaca* (Manilla); *Corchorus capsularis* (Indien); *Asclepias gigantea* (Indien).

Die Salpetersäure färbt roth die Fasern von *Agave*, *Bromelia*, *Hibiscus*, *Lagetto*, *Crotalaria*, *Abaca* u. *Corchorus*. Die Faser von *Oua-ouké* wird mit derselben Säure nur blass rosafarben, die von *Asclepias gigantea* bleibt ungefärbt.

Lässt man Chlorwasser eine kurze Zeit einwirken und behandelt darauf mit Ammoniak, so entstehen verschiedene Nüancen der violettrothen Farbe vom Phormium, aber immer von geringer Intensität bei der Faser von *Agave*, *Bromelia*, *Hibiscus cannabinus*, *Lagetto*, *Crotalaria*, *Abaca* u. *Corchorus*. Die von *Boehmeria* und *Asclepias gigantea* geben keine Reaction.

Das Ammoniak macht die Faser vom *Hibiscus cannabinus*, von der *Lagetto* und *Abaca* gelb. Es ist ohne Wirkung auf die von *Agave foetida* u. *americana*, *Bromelia caragata* u. *Karatas*, *Boehmeria*, *Crotalaria*, *Corchorus* u. *Asclepias*.

Eine wässrige Iodlösung färbt die weissen Pflanzenfasern gelb, ausgenommen sind aber die von *Bromelia Karatas*, *Boehmeria* und *Lagetto*. Die der ersteren Pflanze bleiben unverändert, die der beiden letzteren färben sich stellenweise blau.

Mit Salzsäure geben von allen hier genannten Pflanzen nur die *Lagetto* und *Crotalaria juncea* eine gelbe Färbung.

Kalilauge endlich färbt die Fasern dieser Pflanzen, mit Ausnahme der Faser von *Asclepias gigantea*, gelb. (*Compt. rend. T. XXVI. p.* 598—600.)

Ueber einige dithionigsaure Salze, von Fr. Kessler.

Das dithionigsaure Kali kennt man bis jetzt in vier verschiedenen Verbindungen mit Wasser. Rammelsberg hat ein Salz von der Zusammensetzung 3 $(KO, S_2O_2) + HO$, Döpping die beiden Salzen $KO, S_2O_2 + HO$ u. 2 $(KO, S_2O_2) + 3HO$ u. Plessy das Salz $KO, S_2O_2 + 2HO$ erhalten. Eine wasserfreie krystallisirte Verbindung ist nicht bekannt. Der Verf. hat die Kalisalze von Neuem untersucht und beschreibt ausserdem mehrere andere dithionigs. Salze der Erden und einige Doppelsalze. Döpping erhielt die beiden erwähnten Salze durch Behandeln von Fünffach-Schwefelkalium mit neutralem chromsaurem Kali. Hierbei muss neben dem im Schwefelkalium schon erhaltenen dithionigsauren Salze dasselbe auch noch nach folgender Gleichung gebildet werden. $2KS_5 + 8KOCrO_3 = 5(KO, S_2O_2) + 4Cr_2O_3 + 5KO$. Das Freiwerden von Kali, was hierbei statt hat, kann man nach dem Verf. verhüten, wenn man an der Stelle des einfach-chromsauren Kali's zweifach-saures Salz anwendet, indem alsdann folgende Zersetzung eintritt: $2KS_5 + 4(KO, 2CrO_3) = 5(KO, S_2O_2) + 4Cr_2O_3 + KO$. Stellt

man das Salz nach diesem Plane dar, so muss man die heisse Lösung des chromsauren Salzes in die ebenfalls heisse Lösung des Schwefelkaliums mit der Vorsicht eintragen, dass das gebildete Chromoxyd vor dem folgenden Zusatze eine rein grüne Farbe angenommen hat. Giesst man umgekehrt die Lösung des Fünffach-Schwefelkaliums in die des zweifach-chromsauren Salzes, so erhält man nur braunes Chromoxyd und schwefelsaures Kali.

Dithionigsaures Kali, 3 (KO, $S_2 O_2$) + HO (lufttrocken), wurde bei Befolgung der so eben beschriebenen Methode erhalten. Seine Lösung dampfte man bei 30° ab. Das Salz erschien in dünnen Prismen. Der Wassergehalt wurde durch Trocknen bei 100° bestimmt. Die Analyse gab:

	I.	II.		
KO	47,60	—	3	48,02
S_2O_2	—	49,29	3	48,92
HO	4,20	—	1	3,06
				100,00.

Dithionigsaures Kali, 3 (KO, $S_2 O_2$) + 5 HO (lufttrocken), wurde aus der Mutterlauge des vorigen Salzes erhalten. Beim Erkalten setzte sich daraus nichts weiter ab, als sie aber stark geschüttelt wurde, fielen kleine körnige Krystalle nieder. Sie wurden durch gelindes Erwärmen mit Zusatz von etwas Wasser wieder in der Mutterlauge aufgelöst, worauf beim Erkalten grosse, farblose Krystalle, Rhombenoctaëder, anschossen. Bei weiteren Abdampfen der Mutterlauge von diesem Anschusse wurde noch eine Quantität desselben Salzes erhalten. Das Salz verlor sein Wasser durch Trocknen über Schwefelsäure. Das zur Analyse II. verwandte wurde bei 180° getrocknet. Die Analyse ist:

	I.	II.	III.		
KO	42,62	—	42,45	3	42,79
S_2O_2	—	—	—	3	43,59
HO	—	13,73	13,47	5	13,62
					100,00.

Man kann aus einer Lösung von dithionigsaurem Kali die vorhin beschriebenen beiden Salze beliebig erhalten. Eine durch Kochen von schwefligsaurem Kali (bei 115°) mit überschüssigem Schwefel bereitete Lösung von unterschwefligs. Kali wurd ein drei Theile getheilt. Der eine dieser Theile lieferte durch Abdunsten bei 30° verworren krystallisirte Prismen. Der andere wurde ebenfalls bei 30° abgedampft, die Mutterlauge von den ausgeschiedenen Prismen abgegossen, abgekühlt und stark geschüttelt. Hierbei entstand ein feinkörniger Niederschlag, der nach dem Auflösen die grossen octaëdrischen Krystalle absetzte. In den dritten Theil warf man, nachdem er bis auf 30° abgekühlt war, einen octaëdrischen Krystall, welcher nach einiger Zeit eine Ausscheidung vom Salz derselben Gestalt zur Folge hatte. Aus der Lauge, in welcher sich einmal Kry-

stalle dieser Form gebildet haben, erhält man nachher durch Concentriren der Lauge leicht mehr derselben.

Es ergiebt sich hieraus und aus der Beschaffenheit der übrigen genauer untersuchten Salze der dithionigen Säure, dass sie weniger Krystallwasser aufnehmen, wenn sie bei höherer Temperatur krystallisiren.

Das auf die so eben genannte Weise erhaltene Salz mit 5 At. Krystallwasser bildet vollkommen farblose, stark glänzende, an mässig feuchter Luft nicht zerfliessende Octaëder. Sie verwittern bei 40° und über Schwefelsäure. Sie lösen sich in Wasser unter starker Kälteerzeugung. Ihre Lösung zersetzt sich an der Luft nicht, sie ist neutral. Die Analysen des Salzes stimmen, wie nachfolgende Zahlen zeigen, mit den letzt angeführten überein.

	I.	II.	III.	IV.		
KO	42,84	42,84	—	—	3	42,79
S_2O_2	44,16	43,67	43,82	43,70	3	43,59
HO	13,32	13,53	—	—	5	13,62
	100,32	100,04				100,00.

Es ist dieses Salz dasselbe, welches Döpping als 2 (KO, S_2O_2) + 3 HO zerfliesslich und von gelber Farbe beschrieben hat. Die Zahlen, welche Döpping fand, stimmen besser mit der Formel des Verf. (KO, S_2O_2) + 5 HO als mit jener Formel. Die gelbe Farbe erklärt sich durch einen Rückhalt chromsauren Kali's, die Zerfliesslichkeit durch eine Beimengung von kohlens. Kali. Der Verf. glaubt, dass auch das von Plessy angegebene Salz KO, S_2O_2 + 2 HO hierher zu zählen sei.

Mit Einschluss des Salzes von Rammelsberg hat man also die folgenden Kalisalze 3 (KO, S_2O_2) + HO; KO, S_2O_2 + HO; 3 (KO, S_2O_2) + 5 HO.

Dithionigsaures Kali und Quecksilbercyanid, KO, S_2O_2 + Hg Cy (über Schwefelsäure getrocknet), Quecksilbercyanid giebt in der Lösung von dithionigs. Kali keinen Niederschlag, was die übrigen Quecksilbersalze thun. Sie nehmen aber, wahrscheinlich durch Bildung von Cyankalium, alkalische Reaction an. Eine Lösung, welche gleiche Aeq. Quecksilbercyanid und unterschwefligsaures Kali enthält, setzt beim Abdampfen in der Wärme oder Kälte, auch bei Zusatz von Weingeist, ein Gemenge von kleinen Blättchen und körnigen Krystallen ab, die nicht getrennt werden konnten. Das im Folgenden beschriebene Doppelsalz wurde bei derartigen Versuchen nur einmal erhalten, als die Mutterlauge von solchem mit Weingeist gefällten Gemenge im Vacuum eingedampft wurde. Es bildete grosse vierseitige Prismen, die leichter löslich sind als die mit Weingeist gefällten beiden Salze. Die Krystalle werden, wenn sie blos zwischen Papier getrocknet sind, nach einigen Tagen gelb und undurchsichtig, und riechen nach Cyanwasserstoff. Ueber Schwefelsäure verlieren sie 2 p. c. Wasser und zersetzen sich dann nicht weiter. Im Glasröhrchen erhitzt giebt solches Salz, indem es schmilzt, schwef-

lige Säure, Cyan, Quecksilber und Schwefelquecksilber, kein Wasser, es bleiben Schwefelkalium und schwefelsaures Kali zurück. Ueber Schwefelsäure getrocknet gab das Salz bei der Analyse:

	I.	II.	III.		
KO	21,14	—	21,90	1	21,32
S_2O_2	—	22,21	23,99	1	21,71
Hg Cy	—	56,30	55,51	1	56,98
			101,40		100,00.

Dithionigsauren Strontian, SrO, S_2O_2 + HO, erhält man sehr leicht, wenn man heisse concentr. Lösungen von gleichen Aeq. oder von 7 Th. salpeters. Strontian und 6 Th. dithionigs. Natron vermischt und langsam abkühlt. Beim Erkalten krystallisirt fast die ganze Menge des Strontiansalzes aus. Beim Einleiten von schwefliger Säure in die Lösung von Schwefelstrontium erleidet man grossen Verlust durch die Bildung von schwefligsaurem Strontian. Nach Rammelsberg enthält das Salz 5 At. Krystallwasser, wovon nach dem Trocknen bei 180° 6 p. c., fast 1 At. zurückbleiben. Dampft man die Lösung des Salzes bei 50° ab, so erhält man sogleich das Salz mit 1 At. Wasser. Lufttrocken gab es bei der Analyse:

SrO	47,60	1	47,67
S_2O_2	—	1	44,07
HO	—	1	8,26
			100,00.

Dithionigsaurer Kalk wurde durch Auflösen von 2 Th. kryst. Chlorcalcium Ca Cl + 6 HO, und 8 Th. unterschwefligsauren Natrons (gleiche Aeq.) in heissem Wasser erhalten. Man dampfte bei 50° ab, trennte die Lösung vom ausgeschiedenen Chlornatrium, erniedrigte die Temperatur, als sich kein Chlornatrium mehr ausschied, auf 30°, und erhielt reine Krystalle von dithionigs. Kalk.

Dithionigsaures Talkerde-Kali erhält man durch Vermischen der conc. heissen Lösungen von gleichen Aeq. schwefelsaurer Talkerde und unterschwefligsaurem Kali. Es scheidet sich beim Erkalten das schwefelsaure Doppelsalz fast vollständig, und nach weiterem Eindampfen das dithionigsaure Doppelsalz aus. Man kann es durch Einlegen von Krystallen in die conc. Lauge in grossen Krystallen erhalten, die unter 100° schmelzen und Schwefel ausscheiden.

Dithionigsaures Talkerde-Ammoniak, NH_4O, MgO + 2 S_2O_2 + 6 HO, erhält man durch Wechselzersetzung des schwefelsauren Doppelsalzes mit dithionigsaurer Strontianerde. Die conc. Lösung wird in der Wärme sehr leicht trübe. Erst unter 0° setzen sich daraus Krystalle ab, die an der Luft leicht zerfliessen. Die Analyse gab:

NH_4O	—	—	—	1	13,26
MgO	9,92	9,28	—	1	10,24
S_2O_2	—	—	48,25	2	48,96
HO	—	—	—	6	27,96
					100,00.

(*Poggend. Ann. Bd. LXXIV. S. 274—284.*)

Ueber das ätherische Oel der *Matricaria Parthenium*, von V. Dessaignes u. J. Chautard.

Die Verff. haben das Oel der *Matricaria Parthenium* untersucht. Mit Bestimmtheit wurde nur Camphor nachgewiesen. Der flüssige Theil des Oels ist keine einfache Substanz. Es gelang nicht, Oele von constanten Siedepuncten daraus abzuscheiden. Wahrscheinlich ist indessen der flüssige Theil ein Gemenge von noch gelöstem Camphor, einem Kohlenwasserstoff C_5H_4 und einem höheren Oxyde desselben als der Camphor ist.

Um das zu untersuchende Oel zu erhalten, wurde die Pflanze zur Blüthezeit gesammelt. Die oberen Theile derselben, Aeste, Blätter und Blüthen unterwarf man der Destillation. Das erhaltene Oel hatte eine grünliche Farbe. Eine Quantität solchen Oels, die von Pflanzen des trocknen Sommers 1846 genommen war, erfüllte sich nach Verlauf von ein Paar Tagen mit grossen Blättern eines krystallisirten Stearoptens. In einer anderen Menge desselben Oels, das 1845 dargestellt war, fehlte diese Substanz. Beide Proben wurden zusammengegossen und einer Kälte von — 4 bis — 5° ausgesetzt, wodurch sich eine grosse Menge von Krystallen ausschied. Sie hatten Anfangs ein homogenes, hornähnliches Ansehen, und wurden, als sie durch Pressen zwischen Fliesspapier vom Oele befreit waren, körnig, leicht zertheilbar und deutlicher krystallinisch. Das gereinigte Stearopten hatte einen starken Camphorgeruch. Es schmolz bei 175°, fing bei 204° an zu kochen und es blieb, während es siedete, diese Temperatur unverändert. Das Oel, was vom Stearopten getrennt war, zeigte dagegen keinen constanten Siedepunct; es stieg nach und nach bis auf 215°.

Das Stearopten der *Matricaria Parthenium* ist nichts Anderes als der Camphor der Laurineen, wie folgende Analyse beweist:

	Gef.	Ber.
C	78,76	78,94
H	10,69	10,53
O	—	10,53
		100,00.

Proust hat schon angegeben, dass sich der Camphor in verschiedenen Labiaten fände, er existirt diesem Versuche zufolge auch in der Familie der Compositeen.

Das Oel der *Matricaria Parthenium* wurde über Chlorcalcium getrocknet und analysirt. Man fand 77,60 p. c. Kohlenstoff u. 10,37 p. c. Wasserstoff. Eine andere Probe dieses Oels von Pflanzen, die im Jahre 1847 gebaut waren, lieferte bei der Verbrennung 77,96 Kohlenstoff. Dieses Oel ist jedenfalls noch ein Gemenge, wenigstens enthält es noch, und selbst das stark abgekühlte, eine Quantität Camphor. Beim Erhitzen bis zum Kochen stieg das Thermometer nach und nach bis 160°, von hieran sehr rasch auf 205°. Der grösste Theil des Oels destillirte zwischen 208—220° über und hinerliess einen gefärbten Rückstand. Die letzten Antheile, welche bei

212—220° übergegangen waren, liessen beim Abkühlen eine grosse Menge Camphor fallen. Als das davon getrennte Oel wiederholt über Aetzkalk destillirt war, hatte es immer noch keinen constanten Siedepunct. Alle Portionen des Oels, die über 200—220° destillirten, lieferten beim Abkühlen Camphor, und oftmals enthielten sie davon so viel, dass das Oel schon im Retortenhalse zu einer weichlichen Masse erstarrte. Das zwischen 160—168° übergangene gab bei der Analyse 86,46 p. c. Kohlenstoff und 11,58 p. c. Wasserstoff. Das zwischen 170—180° übergegangene 85,77 Kohlenstoff und 11,22 Wasserstoff. Das Oel der Destillation bei 210—216° enthielt 77,02 Kohle und 10,24 Wasserstoff, endlich das Oel, was bei 216—220° übergegangen war, 76,92 Kohle und 10,37 Wasserstoff.

Demnach enthält das Oel der *Matricaria Parthenium* sehr wahrscheinlich die Eingangs genannten Substanzen. (*Journ. de Pharm. et de Chim.* 3. *Sér. T. XIII. p.* 241—243.)

Verbesserte Methode, Metalle mit Bronze und Messing zu überziehen, nach Ch. de la Salzede, u. nach Brunel, Bisson u. Gaugain.

Auf das in Folgendem beschriebene Verfahren, Stahl, Eisen, Zink, Blei und Zinn mit Messing oder Bronze zu überziehen, hat Ch. de la Salzede (Paris) ein Patent erhalten. Sollen Metalle mit Messing überzogen werden, so bereitet man ein Bad aus 5000 Gewichtstheilen destillirten Wassers, 610 Th. Potasche, 25 Th. Kupferchlorid, 48 Th. schwefels. Zinks, 305 Th. salpetersauren Ammoniaks und 12 Th. Cyankalium. Letzteres löst man zuerst in ungefähr 120 Th. kalten destillirten Wassers. Das schwefelsaure Zinkoxyd, das Kupferchlorid und die Potasche löst man zusammen in dem anderen Theile des Wassers auf, nachdem man es zur Erleichterung der Auflösung erwärmt hat, und fügt nun auch noch das salpetersaure Ammoniak dazu. Nachdem dieses Gemisch längere Zeit hindurch stark geschüttelt ist, lässt man es absetzen und zieht die klare Flüssigkeit vom Bodensatze ab. Hierauf setzt man die Cyankaliumlösung dazu. In diesem Zustande kann man Metalle, die etwa 5 Stunden lang in die auf 45° C. erwärmte Flüssigkeit getaucht werden, mit einem gelben Zinkkupferüberzuge bedecken, wenn man eine Bunsen'sche, Grove'sche oder Daniell'sche Batterie auf diese Flüssigkeit einwirken lässt. Als Gefässe für die Flüssigkeit wendet man rechteckige Porcellan, Thon, Glas- oder mit Harzen ausgestrichene Holzgefässe an.

Sollen dergleichen Gegenstände mit Bronze überzogen werden, so werden die 48 Theile schwefelsauren Zinks des vorigen Gemisches durch 25 Theile Zinnchlorid ersetzt und die 25 Theile Kupferchlorid auf 48 Theile erhöht. Als Elektrode dient in diesem Falle eine Bronzeplatte. Uebrigens bleibt das Gemisch und das ganze Verfahren dasselbe, wie bei der vorigen Behandlung.

Ein anderes Bad zum Ueberziehen mit Messing erhält man durch Auflösen von 500 Th. kohlens. Kali's, 15 Th. Kupferchlorid, 35 Th. schwefels. Zinks und 50 Th. Cyankalium in 5000 Theilen kalten destillirten Wassers. Man klärt die Lösung durch Absetzen und unterwirft sie in der Kälte (bei 25—30° F.) der Einwirkung der galvanischen Batterie. Wenn das Bad zu matt wird, ersetzt man das Zink- oder Kupfersalz durch neues. Dieses letztere Bad kann auch zum Bronziren eingerichtet werden, wenn man die vorhin vorgeschriebenen 35 Th. Zinksalz durch 10 Th. Zinnchlorid ersetzt und als Elektrode eine Bronze-Platte anwendet.

Nach einer weiteren Bemerkung des Besitzers des Patentes kann statt des schwefelsauren Zinkoxydes und Zinnchlorids jedes neutrale Salz dieser beiden Metalle angewandt werden. Das Bad kann so lange benützt werden, als noch kohlensaures Kali in der Flüssigkeit vorhanden ist. Die Farbe, welche der Ueberzug haben soll, kann durch Abänderung des Verhältnisses vom Kupfersalze zum Zink- und zum Zinnsalze modificirt werden. (*Chem. Gaz.* 1848. *p.* 227—228.)

Ein anderes Verfahren ohne Anwendung von Cyankalium ist von Brunel, Bisson und Gaugain befolgt. Proben, welche hiernach dargestellt waren, wurden der französischen Akademie durch Becquerel überreicht. Schon im Jahre 1841 legte Ruolz derselben derartige Präparate vor, doch wurde seine Verfahren in der Praxis nicht eingeführt, weil der Preis, indem dabei die Doppelcyanüre von Kalium und Kupfer und Zink gebraucht wurden, zu hoch wurde. Die genannten Chemiker erreichen denselben Zweck mittels eines Gemisches von 500 Th. Potasche, 20 Th. Kupferchlorid, 250 Th. salpeters. Ammoniak und 40 Th. schwefels. Zinkoxyd, oder für den Fall des Bronzirens durch Ersetzung des letzten Salzes durch ein Zinnsalz.

Mit Hülfe einer Auflösung dieser Substanzen kann man dem Gusseisen, Schmiedeeisen, Stahl, Blei, Zink, Zinn und den Legirungen derselben, soweit sie unter einander existiren, oder auch ihren Legirungen mit Antimon und Wismuth einen Ueberzug von Messing und Bronze geben. Die Operation wird bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen, wobei der zu bedeckende Gegenstand mit dem negativen Pole einer Batterie in Verbindung gesetzt wird, als positiven, zersetzenden Pol wendet man beim Ueberziehen mit Messing eine Messingplatte, bei dem mit Bronze eine Bronzeplatte an. Sind die zu überziehenden Flächen sehr gross, so muss die Zahl der Elemente der Batterie, nicht deren Fläche, vergrössert werden. Die auf diese Weise bronzirten Gegenstände erhalten durch den gewöhnlichen Process, durch welchen man die Farbe des Ueberzugs hervorhebt, die schönste Bronzefarbe.

So kann man rohem Gusseisen das schönste Ansehen geben, und auf solche Weise bedeckte Metallgeräthe halten sich im häuslichen Gebrauche ohne zu rosten. Diejenigen, welche der freien Luft preisgegeben werden, muss man mit einem guten Firniss überstrei-

chen. Nach dem Urtheile Becquerel's sind die Proben sehr günstig für die Experimentatoren ausgefallen. (*Chem. Gaz.* 1848. p. 208.)

Versuche über Darstellung von Maganoxydsalzen, von R. Herrmann.

Der Rückstand, welcher nach schwachem Glühen des salpetersauren Manganoxyduls, erhalten durch Fällen einer Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit der von salpetersaurem Baryt, bleibt, ist nach Berzelius Manganoxyd. Der Verf. stellte dieses Oxyd dar, wusch es, um allen Baryt zu entfernen, mit essigsäurehaltendem Wasser und trocknete es. Es verlor beim Glühen mehr Sauerstoff, als dem Oxyd, und weniger als dem Superoxyd entspricht. Reines von Superoxyd freies Oxyd wurde durch Erhitzen geringer Mengen dieses Productes bis zum Dunkelrothglühen als bräunlich schwarzes Pulver erhalten. Solches Oxyd verlor durch Glühen 3,50 p. c. Das reine Oxyd müsste der Rechnung zufolge 3,36 p. c. verlieren.

Dieses Oxyd zeigte hinsichtlich seines Verhaltens zu Säuren alle Eigenschaften, welche davon bekannt sind. Die leichte Zersetzbarkeit der Manganoxydsalze in der Wärme war die Ursache, dass auch hier mit den meisten Mineralsäuren keine Salze erhalten werden konnten. In kalter concentrirter Schwefelsäure löste es sich nicht, ebensowenig in kalter und kochender Phosphorsäure. L. Gmelin hat eine Verbindung von Phosphorsäure beschrieben, die er für metaphosphorsaures Manganoxyd hält. Der Verf. benutzte das erhaltene Oxyd dazu, diese Verbindung darzustellen. Zu dem Ende wurde das Oxyd mit Phosphorsäure abgedampft und bis fast zum Glühen erhitzt. Man erhielt eine violette Masse, die sich zum Theil in Wasser mit colombinrother Farbe löste. Ein anderer Theil blieb als pfirsichblüthrothes Pulver ungelöst zurück. Aus der Lösung setzten sich nach längerem Stehen hellbraune Krystallkörnchen ab, die mit Leichtigkeit ausgewaschen werden konnten. Sie waren indessen mit einer zweiten schwarzen Substanz, wahrscheinlich Mangansuperoxydhydrat, gemengt. Die Analyse gab daher auch keine übereinstimmenden Resultate; man fand in drei Analysen 37,35; 24,83; 35,12 p. c. Manganoxyd, 48,99; 49,43; 49,91 p. c. Phosphorsäure.

Das pfirsichblüthrothe Pulver, was bei der Auflösung der schwach geglühten Mengung von Phosphorsäure mit Manganoxyd zurückblieb, ist in Säuren, mit Ausnahme von Salzsäure, nicht löslich. Auch concentrirte Schwefelsäure zersetzt es nach langem Kochen nur in geringem Grade. Kaustisches Kali scheidet beim Erwärmen mit Leichtigkeit Manganoxyd ab. Glüht man diese Verbindung heftig, so schmilzt sie zu einem violetten Glase. Die Analysen gaben 25,45; 25,56; 25,58; 25,37 p. c. Manganoxyd und 68,26; 69,01 p. c. Phosphorsäure. Das Salz verlor durch Glühen in einem bedeckten Platintiegel 6,10 p. c. Hierbei hatte sich das Oxydsalz aber zu Oxydulsalz reducirt, wodurch sich 2 At. Phosphorsäure mit 2 At. Man-

ganoxydul zu metaphosphorsaurem Manganoxydoxydul, das dritte mit 1 At. Wasser vereinigen musste. Es konnte daher nur 1 At. Sauerstoff und 1 At. Wasser ausgetrieben sein. Dieser Verlust beträgt 5,46 p. c., während beim Versuche 6,10 p. c. gefunden wurden. Die Resultate der Analyse, mit der Rechnung verglichen, geben:

Mn_2O_3	25,29	25,53	25,57	25,37	1	25,43
PO_5	—	—	68,25	69,01	3	68,78
HO	—	—	6,21	5,62	2	5,79
			100,00	100,00		100,00.

Um die Salze organischer Säuren mit Manganoxyd zu erhalten, wurden schwefelsaures Manganoxydul und Salmiak in Wasser gelöst und Aetzammoniak hinzugefügt. Man leitete einen Luftstrom durch die Flüssigkeit, damit sich das Oxydhydrat rasch ausschied. Der Niederschlag wurde erst mit essigsäurehaltigem Wasser und dann mit Wasser ausgewaschen. Dieses Hydrat scheint bei 100° schon von seinem Wassergehalte zu verlieren. In der Sonnenwärme getrocknetes verlor beim Glühen 6,14 p. c. Wasser. Die gewöhnlich für dieses Salz angenommene Formel $Mn_2O_3 + HO$ verlangt 10,21. Die Formel $Mn_4O_7 + HO$ dagegen nur 5,38 p. c. Es enthielt keine andere Oxydationsstufe beigemengt.

Solches Manganoxydhydrat löst sich leicht in einer concentrirten Weinsäure zu einer rothbraunen Flüssigkeit auf, die sich leicht filtriren lässt. Nach 24 Stunden wird die Flüssigkeit ganz farblos, während sich ein schwach röthlichbraun gefärbtes Salz in kleinen Krystallen abscheidet, das in Wasser ganz unlöslich ist. Bei 100° zerfiel es zu einem weissen Mehl. Die folgende Analyse zeigt, dass dieses Salz im Wesentlichen weinsaures Manganoxydul ist.

C	23,36	23,36	4	23,63
H	2,18	2,15	2	1,97
O	39,96	39,90	5	39,39
MnO	34,50	34,59	1	35,01
	100,00	100,00		100,00.

Die Reduction des Manganoxyds zu Oxydul geschieht auf Kosten der Weinsäure, welche dabei in Ameisensäure, die in dieser Flüssigkeit nachgewiesen werden kann, und Kohlensäure verwandelt wird. Die entwickelte Kohlensäure wurde von Kali vollkommen absorbirt. Auch Oxalsäure und Aepfelsäure reduciren das Manganoxyd zu Oxydul, wobei ein Oxydulsalz gebildet und Kohlensäure entwickelt wird. Die flüchtigen organischen Säuren, Ameisensäure, Essigsäure wirken auf Manganoxyd nicht ein. Mit Benzoësäure und Hippursäure erhielt man gleichfalls keine Verbindungen. (*Poggend. Ann. Bd. LXXIV. S.* 303—312.)



Untersuchung über die Verbreitung des Arsens in Mineralwässern, von A. Chevallier u. Th. Gobley.

Die Arbeiten über Mineralwässer, in besonderer Beziehung auf ihren Arsengehalt, haben sich, seit Walchner nachwies, dass dieses Metall mit dem Kupfer zugleich das Eisen in geringen Mengen allgemein begleitet, ausserordentlich angehäuft. Es wird in der Folge genügen, nur die Namen der Wässer, in welchen man Arsen fand, mit wenigen Bemerkungen anzugeben. Die Verff. haben in Frankreich eine grössere Anzahl von Mineralwässern untersucht. Die Wässer wurden abgedampft, ihr Rückstand in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure etwas übersättigt, worauf man die filtrirten Flüssigkeiten in den Marsh'schen Apparat brachte. Die Quellenabsätze wurden durch Erhitzen mit Schwefelsäure zerlegt und von ihrem Gehalte an organischen Materien befreit. Der Rückstand wurde in Wasser gebracht, die Lösung nach vollständigem Erkalten filtrirt und ebenfalls im Marsh'schen Apparate behandelt. Das Kupfer wurde gesucht, indem man die Quellenabsätze in Salzsäure löste, das Eisenchlorür durch Behandeln der Lösung mit Chlor in Chlorid verwandelte und nun Ammoniak im Ueberschusse dazu fügte, worin der Kupfergehalt gelöst blieb. Aus der Untersuchung hat sich ergeben:

1) Dass Arsen vorkommt in den Mineralwässern von Royat, Hautrive, Provins, Vichy, Saint-Mart, Bains, Plombière, Mont-Dore und gelöst Bourbonne;

2) dass Arsen enthalten ist in den Absätzen der Mineralwässer von Royat, Provins, Jande, Saint-Mart, Cransac, Hermoville, Martigné-Briant, Bourbonne und Fenu;

3) dass Arsen enthalten ist in den Absätzen der neun Quellen von Spa;

4) dass Arsen **nicht** enthalten ist in den Wässern von Passy, Forges, Saint-Allyre, Saint-Amand und deren Absätzen, auch fehlt es in den Absätzen der Quellen von Château-Thierry, Coulommes, Pargny, Jouy, Boursault, Montigny, Amiens und Candé;

5) dass es Ochern giebt, die blos aus Eisenoxydhydrat ohne Arsen und Kupfer bestehen, andere enthalten Eisen und Kupfer ohne Arsen, andere endlich neben Eisen Arsen und Kupfer zugleich;

6) dass das Arsen nicht blos in eisenhaltigen Mineralwässern, sondern auch in solchen vorkommt, die kaum merklich eisenhaltig sind;

7) dass die Gegenwart des Arsens nicht an die des Eisens gebunden ist, indem man es in kohlensauren Wässern und solchen, deren Charakter durch schwefelsaure Salze bestimmt ist, findet;

8) dass die geringe Menge Arsen, die in Wässern vorkommt, ohne Zweifel eine Wirkung hat, wenn schon sie keine Vergiftungen bewirkt. (*Journ. de Ph. et de Ch.* 3. *Sér. T. XIII. p.* 324 – 333.)

Trennung der Alkalien von der Talkerde mittels kohlensauren Silberoxyds, nach Fr. Sonnenschein.

Man verwandelt die zu trennenden Basen in Chloride und dampft deren Lösungen zur Trockne. Hierauf glüht man schwach, bis Ammoniaksalze, wenn sie verflüchtigt sind, zugegen, und der Rückstand in ein Gemenge von alkalischen Chloriden mit zum Theil oxydirtem Magnesiumchlorid übergeführt ist. Man übergiesst die trockne Masse mit Wasser und kocht mit kohlensaurem Silberoxyd, bis die überstehende Flüssigkeit stark alkalisch reagirt. Nach 10 Minuten Kochens ist die Zersetzung vollständig, worauf man heiss filtrirt und den Rückstand auf dem Filter mit heissem Wasser auswäscht. In der filtrirten Flüssigkeit befinden sich nur die Alkalien und etwas Silbersalz. Nach Entfernung des letzteren durch Salzsäure gewinnt man die Chloride der Alkalien durch Abdampfen. Das Filter übergiesst man mit Salzsäure, die abfliessende Chlormagnesiumlösung wird nach Zusatz von Ammoniak mit phosphorsaurem Natron gefällt. Die Anwendung von kohlensaurem Silberoxyd hat vor der des Silberoxyds den Vorzug, dass man es leicht rein erhält, was bei ersterem schwierig ist, vor der des salpetersauren oder essigsauren Silbers den, dass das Talkerdesalz sogleich seine Base in unlöslicher Form fallen lässt, während bei Behandlung mit löslichen Silbersalzen die Trennung der Basen erst auf einem Umwege erreicht werden würde. Das kohlensaure Silberoxyd wird für diesen Zweck durch Fällen des salpetersauren mit kohlensaurem Ammoniak erhalten. Man wäscht es durch Uebergiessen mit Wasser und Absetzen aus, ohne es abzufiltriren, und wendet es im aufgeschlämmten Zustande an. (*Poggend. Ann. Bd. LXXIV. S.* 313—314.)

Kleinere Mittheilungen.

Vorkommen von Platin in Nord-Carolina. Es finden sich unter dem Golde der Grafschaft Rutherford zuweilen Platinkörner. Shepphard fand das spec. Gewicht eines solchen Kornes, das 2,541 Grm. wog = 18. Derselbe giebt ferner an, dass daselbst auch Wismuth-Gold vorkomme, das dem Palladium ganz ähnlich ist, ein farbiges, etwas faseriges Gefüge besitzt, etwas schmiedbar ist und das spec. Gew. von 12,5—12,9 hat. (*Sillim. americ. Journ. Vol. IV. p.* 280.)

Zusammensetzung des Chiolith's, nach Rammelsberg. Mit dem Namen Chiolith wurde von Hermann u. Auerbach ein Mineral belegt, was bei Miask im Granit vorkommt. Es ist von weisser Farbe und steht seiner Zusammensetzung nach dem grönländischen Krynlith sehr nahe. Das spec. Gewicht ist nach Hermann 2,72, nach v. Worth 2,62—2,77. Das des Kryoliths ist 2,95, von welchem dieses Mineral schon durch seine Spaltbarkeit und leichtere Schmelzbarkeit verschieden ist. Der Kryolith ist bekanntlich 3 Na Fl + Al_2 Fl_3. Die Formel des Chioliths ist zweifelhaft, da sie von Hermann zu 3 Na Fl + 2 Al_2 Fl_3 und nach Chodnew zu 2 Na Fl + Al_2 Fl_3 bestimmt wurde.

Rammelsberg hat aus diesem Grunde das Mineral von Neuem untersucht, wobei sich herausstellte, dass beide Formeln ihre Gültigkeit haben, indem man unter dem Namen Chiolith zwei Minerale mit einander verwechselt. Ein von Krantz zu Berlin erhaltener Chiolith hatte das spec. Gew. 2,842—2,898. Seine Analyse gab die folgenden Zahlen, denen die von Hermann's Analyse beigefügt sind.

	Rammelsberg u. Pearce.			Hermann.
Na	24,69	24,56	22,91	23,78
Al	18,02	17,72	19,59	18,69
Fl	—	—	—	57,73
				100,00.

Ein von G. Rose erhaltener Chiolith hatte dagegen ein spec. Gew. von 3,003—3,006—3,017—3,077. Die Analyse desselben gab in Procenten die folgenden, mit den Resultaten von Chodnew verglichenen Zahlen:

	Rammelsberg.			Chodnew.
Na	27,53	28,29	27,22	27,80
Al	—	15,40	16,11	16,36
Fl	—	—	—	55,85
				100,01.

Beide Verbindungen sind, mit Ausnahme ihres spec. Gew., nicht von einander zu unterscheiden. Das spec. Gew. hatte sich nach dem Schmelzen der Minerale, wobei sie einen Gewichtsverlust von 0,84—0,96 erlitten, nicht verändert. (*Poggend. Ann. Bd. LXXIV. S.* 315—316.)

Analyse des Mineralwassers von Tongern, von Lamine. Das Mineralwasser der einige Minuten von der Stadt Tongern in Belgien entspringenden Quelle (des Plinius) hat eine variable Temperatur von 11—13°. Es tritt klar hervor, trübt sich aber an der Luft schon nach einigen Tagen durch Absatz von kohlens. Kalk. Sie liefert ungefähr 35 Liter Wasser in der Minute. Die Eigenschaften dieser Quelle sind schon von Plinius *Hist. natur. Lib. XXXI. Cap.* 8. beschrieben, weshalb sie nach ihm benannt ist. Schon zu jener Zeit galt sie für ein Mittel gegen Fieber. Die nachstehende Analyse zeigt, dass der Gehalt an Mineralbestandtheilen in dieser Quelle mit der Zeit sehr abgenommen hat. Eine im Jahre 1700 von Dr. Bresmal angestellte Analyse giebt nämlich 1,5 Grm. Gehalt in einer Flasche an, während sie jetzt in demselben Quantum nur 0,21 Grm. enthält. Das Wasser von Tongern gehört übrigens unter die alkalischen Wasser, es enthält in 5000 Grammen die folgenden Bestandtheile:

Kohlensaurer Kalk	0,540	Grm.
Kohlensaure Talkerde	0,137	„
Kohlensaures Natron	0,097	„
Schwefelsaures Kali	0,096	„
Chlornatrium	0,045	„
Eisenoxyd	0,030	„
Thonerde	0,010	„
Phosphorsaures Natron	0,005	„
Quellsäure	0,020	„
Organische Materie	0,070	„

(*Journ. de Pharm. et de Chim.* 3. *Sér. T. XIII. p.* 354—355.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld in Leipzig.

Pharmaceutisches

Central Blatt.

26. Juli 1848. № 33.

Redaction: Dr. W. Knop.

Ueber das Königswasser, von Gay-Lussac.

Die Hauptresultate dieser Untersuchung bestehen in der Nachweisung, dass das Königswasser durch das Chlor der zersetzten Salzsäure wirkt, also nicht durch Baudrimont's Chlorsalpetersäure. Diese Verbindung $N\ O_3\ Cl_2$ exisirt überhaupt nicht. Was Baudrimont dafür genommen hat, ist ein Gemenge der beiden neuen Säuren: Der chlorsalpetrigen Säure $N\ O_2\ Cl$ und der Chloruntersalpetersäure $N\ O_2\ Cl_2$.

Das Königswasser war schon den Alchimisten bekannt und ist vielleicht die einzige chemische Verbindung von so altem Ursprunge, deren wahre Natur bis jetzt unbekannt blieb.

Nachdem Scheele die dephlogistisirte Salzsäure (Chlor) entdeckt hatte, schrieb Bergmann die Eigenschaften des Königswassers dem Vermögen der Salpetersäure, sich das Phlogiston der Salzsäure anzueignen, zu, indem die Salzsäure dadurch dephlogistisirt würde.

Berthollet hatte im Grunde dieselbe Vorstellung vom Königswasser, nur drückte er sie nicht mehr im Sinne der phlogistischen Theorie aus, er sagte vielmehr nach der neuen Theorie: „Im Königswasser verbindet sich ein Theil der Salzsäure mit der in der Salpetersäure enthaltenen Lebensluft und entwickelt sich in Gestalt dephlogistisirter Salzsäure, während das gleichzeitig entstandene Salpetergas von den beiden Säuren des Königswassers, namentlich aber von der Salpetersäure, zurückgehalten wird, zu der es eine grosse Affinität hat.“ Berthollet zeigte ausserdem, dass sich Salpetergas nicht mit dephlogistisirter Salzsäure entwickeln könne, indem er an

einen seiner früheren Versuche erinnerte, wonach die beiden Gase im Momente ihrer Mischung sich unmittelbar unter bedeutender Verdichtung verbinden.

Die Erklärung Berthollet's, wenn man seine irrige Vorstellung von der dephlogistisirten Salzsäure bei Seite lässt, ist noch heute die vorherrschend angenommene. In dieser Abhandlung soll nun gezeigt werden, dass sie auf nicht richtig beobachteten Thatsachen beruht und eine neue Gestalt erhalten muss.

Humphry Davy hat nachher über Königswasser geschrieben, doch enthält seine Abhandlung nichts Bemerkenswerthes, und es findet sich darin die irrige Angabe, dass man durch Mischen von Salzsäure mit einer Salpetersäure, die mit Salpetergas gesättigt ist, ein Königswasser erhalte, das Gold und Platin nicht mehr löse.

Edmond Davy hat dann, nachdem mehr als 50 Jahre lang nichts über das Königswasser verlautete, wieder über Königswasser gehandelt. Er beobachtete, dass bei Behandlung von Kochsalz mit Salpetersäure sich ein rothes Gasgemenge entwickelte, das Chlor und ein eigenthümliches durch Wasser leicht absorbirbares Gas enthielt. Er konnte diese beiden Gase indessen nicht trennen, indem er sie auf Quecksilber wirken liess. Auf einem anderen Wege fand er, dass jenes neue chlorhaltige Gas aus gleichen Volumen Chlor und Salpetergas ohne Verdichtung bestand, und berechnete darnach das spec. Gewicht des Gases zu 1,759. Wenn man aus dem veröffentlichten Auszuge der Abhandlung Davy's schliessen darf, dass er das entwickelte neue Gas, so wie er es gewann, für rein hielt, so müsste man die Richtigkeit seiner Resultate in Zweifel ziehen. So viel bleibt indessen als Verdienst E. Davy's, dass er die Bildung dieses eigenthümlichen Gases bei Behandlung von Kochsalz mit Salpetersäure zuerst beobachtet hat. Derselbe Chemiker bestätigte auch Berthollet's Angabe, dass Chlor und Salpetergas sich direct verbinden, und er hat dazu gefügt, dass diese Verbindung dieselbe sei, welche Kochsalz und Salpetersäure entwickeln. Diesen Untersuchungen Berthollet's folgten die von Baudrimont. Es gelang demselben, indem er den Dampf vom Königswasser stark abkühlte, das Chlorsalpetergas zu einer dunkelrothen Flüssigkeit zu verdichten, die bei — 7° siedete und eine Dichte von 1,3677 hatte. Ihr Dampf hat nach Baudrimont die Dichte 2,49. Baudrimont hat endlich dieses Product analysirt und die Zusammensetzung desselben durch die Formel $NO_3\,Cl_2$ ausgedrückt, die eine Salpetersäure darstellt, in der 2 At. Sauerstoff durch 2 Aeq. Chlor vertreten sind. Den von E. Davy für diesen Körper vorgeschlagenen Namen chlorsalpetrige Säure veränderte er darnach in den der Chlorsalpetersäure, und endlich ist diese letzte Säure, nach Baudrimont, der im Königswasser eigentlich wirkende Bestandtheil. Berzelius hat sich endlich nach den Resultaten dieser neueren Untersuchungen noch zweifelhaft über die Natur des Königswasser ausgesprochen. Er sagt in seinem Lehrbuche: „Wenn die Chlorsalpetersäure überhaupt existirt, so scheint es nicht wahrscheinlich, dass das Chlor nicht das Radical mit dem

Sauerstoff in der Weise theile, dass dadurch eine höhere Oxydationsstufe desselben entstehe." Er schreibt daher die Davy-Baudrimont'sche Verbindung $2\ NCl_3 + 3\ NO_2$.

Ohne weiter auf BERZELIUS' Ausspruch einzugehen, geht daraus so viel hervor, dass er von der Existenz der Chlorsalpetersäure BAUDRIMONT's noch nicht fest überzeugt ist, während er andererseits auch nicht bei der Ansicht BERTHOLLET's und DAVY's stehen bleibt. Insofern spricht sich GAY-LUSSAC dahin aus, dass das so häufig unter den Händen der Chemiker behandelte Königswasser bis auf den heutigen Tag seiner Natur nach noch unbekannt ist.

Nach diesem kurzen geschichtlichen Ueberblicke zählt GAY-LUSSAC die folgenden Reactionen des Königswassers, welche ohne Gegenwart irgend einer anderen Substanz darin vorgehen, auf.

Wenn man ein Königswasser aus 1 Th. Salpetersäure und 3 Th. Salzsäure oder in beliebig variirten Verhältnissen dieser beiden Säuren darstellt, und es auf 90 bis 100° erhitzt, so entwickelt sich ein Gas. Leitet man es erst durch eine Zwischenvorlage, worin sich mit fortgerissene Tropfen absetzen, dann durch ein Chlorcalciumrohr und endlich in eine mit Eis und Salz gekühlte Vorlage, so verdichtet es sich theilweise, wie BAUDRIMONT gefunden hat, zu einer Flüssigkeit. Das entwickelte Gas ist Chlor, gemengt mit einer Quantität eines Gases, dessen Condensation es verhindert hat. Das flüssige Product bezeichnet der Verf., seiner weiter unten angegebenen Eigenschaften wegen, mit dem Namen Chloruntersalpetersäure (*Acide hypochloronitrique*).

Die Chloruntersalpetersäure, $NO_2\ Cl_2$, ist eine sehr flüchtige, bei ungefähr 7° unter dem Gefrierpuncte siedende Flüssigkeit. Bei ihrer Darstellung müssen daher Chlor und Luft der Gefässe eine bedeutende Menge mit fortreissen, namentlich wenn das Kältegemisch nicht mehr recht wirksam ist. Man muss den Apparat so einrichten, dass der Raum mit Luft möglichst klein ausfällt, und es muss das Kältegemisch möglichst wirksam erhalten werden. Das Gas vom Königswasser, in einer Flasche von 1 Litre Inhalt aufgefangen, hat eine dunkel citronengelbe Farbe, die von der eines Gemenges von Chlor und salpetrigen Dämpfen sehr verschieden ist. Ist es aber durch die abgekühlte Vorlage hindurchgegangen, worin sich die Chloruntersalpetersäure verdichtet, so hat es blos die reine Chlorfarbe behalten.

Die Vorlage, in welcher man das flüssige Product aufsammelt, muss nach beendigter Darstellung zugeschmolzen werden. Es erhält sich darin unverändert, nur ist es während des Aufbewahrens im Sommer gut, es in Wasser zu stellen. Jeder Stoss auf das Gefäss muss vermieden werden, weil dadurch das Gefäss leicht zerschmettert werden kann.

Es geht aus der Beschreibung der Darstellung der Chloruntersalpetersäure hervor, dass sich von der verdichteten Flüssigkeit unabhängig noch viel Chlor entwickelt. Diese Thatsache ist von allen Chemikern, welche nach BERTHOLLET über Königswasser gearbeitet haben, beobachtet, und lehrt, dass die von BAUDRIMONT gegebene For-

mel $NO_3\ Cl_2$ des flüssigen Productes unrichtig ist, denn danach erklärt sich die starke Chlorentwickelung nicht. Die beiden Aeq. Chlor, die in die Zusammensetzung der Salpetersäure für Sauerstoff eingetreten sein sollen, können nur durch Zersetzung von 2 Aeq. Salzsäure entstanden sein, indem sich 2 Aeq. Wasser bildeten, und hieraus geht hervor, dass die Entwickelung von Chlor, neben einem Producte $NO_3\ Cl_2$ unmöglich ist. Es muss deshalb in der Formel Baudrimont's $NO_3\ Cl_2$ entweder weniger Chlor, oder weniger Sauerstoff enthalten sein als sie ausdrückt.

Gay-Lussac findet nun, dass die Zusammensetzung der in Rede stehenden Flüssigkeit $NO_2\ Cl_2$ ist. Die Analyse derselben ist leicht anzustellen, weil sich die nach eben dieser Zusammensetzung benannte Chloruntersalpetersäure mit Wasser zersetzt, so dass man das Chlor mittels titrirter Lösungen von Silbersalzen bestimmen kann. Um die Analyse mit Genauigkeit anstellen zu können, war die Säure in einem Apparate verdichtet, welcher, der vom Verfasser beigefügten Abbildung zufolge, ungefähr die Gestalt des Liebig'schen Trockengefässes für organische Substanzen hat; das eine Ende ist aber viel länger und dreimal rechtwinklig gebogen. Die Mündungen der Röhren beiderseits sind zugeschmolzen und das ganze Gefäss ist mit seinem Inhalte gewogen. Das dreimal gebogene Rohr ist am Ende ausgezogen und hier durch einen Feilstrich zum Abbrechen vorbereitet. Dieses Ende bringt man in ein Gefäss mit Wasser und stellt eine mit Wasser gefüllte Glocke gerade über das Ende. Mit Hülfe einer Zange wird die Spitze am Feilstrich abgebrochen, nachdem die Säure zuvor einige Zeit in ein Kältegemisch gestellt wurde. Es entwickelt sich ein rascher, nicht stürmischer Gasstrom, der sich sehr bald durch die selbst bewirkte Abkühlung der Säure während des Verdampfens mässigt, wenn die Temperatur der Flüssigkeit ihren Siedepunct nur um wenige Grade übersteigt. Diese Temperaturerniedrigung geht oft so weit, dass sich das Gefäss mit Reif überzieht. Man leitet den Austritt der verdampfenden Säure, indem man den weiten Theil des Apparates, der die Säure enthält, bald in ein Kältegemisch taucht, bald wiederum durch die Handwärme erwärmt. Der unter die Glocke tretende Dampf kann nun nicht entweichen, er wird sogleich, wie er mit dem Wasser in Berührung kommt, ohne Gasentwickelung absorbirt und zersetzt. Endlich, wenn die Säure aus dem Apparate verdunstet ist, erhitzt man denselben und lässt ihn dann erkalten, worauf er sich ganz und gar mit Wasser füllt. Man bricht nun auch das andere zugeschmolzene Ende des Apparates ab, damit das hineingetretene Wasser wieder ausfliessen kann. Man hat jetzt die ganze Säure ins Wasser gebracht. Ihr Gewicht bestimmt sich durch Zurückwägen des Apparates mit den abgebrochenen Glasstücken. Das Wasser wird nun genau gemessen, damit man aliquote Theile davon der Analyse unterwerfen und daraus auf das Ganze schliessen kann.

Dieses Wasser enthält kein Chlor, sondern nur Salzsäure, und ein Oxyd des Stickstoffs. Sie entfärbt augenblicklich über-

mangansaures Kali, aber nicht Indigo. Die erhaltenen Resultate sind:

Angewandte flüssige Chlorsalpetersäure	6,3700 Grm.
zur Fällung nöthiges Silber	13,4580 „
welches entspricht einer Menge Chlor von	4,4239 „

Die übrigen Elemente, Stickstoff und Sauerstoff, sind daher 6,370 — 4,4239 = 1,9461 Grm.

Bringt man nun ferner den Dampf der Säure mit Quecksilber zusammen, so zersetzt er sich constant in Chlor, was sich mit dem Quecksilber verbindet, und Stickoxydgas. Die Gewichtsmenge 1,9461 muss daher die des Stickoxydgases sein, das mit 4,4239 Chlor verbunden ist. Führt man diese Zahlen auf Aequivalente zurück und nimmt man das des Chlors = 4,4375 als Einheit an, so hat man 1 Aeq. Chlor auf 0,52 Salpetergas, oder auf 2 Aeq. Chlor 1,04 Aeq. Salpetergas.

Bei einer zweiten Analyse fand man in 11,879 flüssiger Säure einer zweiten Darstellung, 8,2526 Chlor. Hieraus berechnet sich wiederum genau 1,04 Aeq. Salpetergas auf 2 Aeq. Chlor.

Es besteht demnach die Flüssigkeit, die das Königswasser liefert, in runden Zahlen aus 2 Aequivalenten oder 4 Vol. Chlor und 1 Aeq., oder ebenfalls 4 Vol. Stickoxydgas. Ihre Formel ist daher $NO_2 Cl_2$.

Diese Formel erklärt nun auch recht gut die Entwickelung des Chlors bei der Bereitung. Die Salpetersäure verliert 3 Aeq. Sauerstoff, wodurch 3 Aeq. Chlor aus der Salzsäure frei werden. Das 1 Aeq. Stickoxydgas verbindet sich darauf mit 2 Aeq. Chlor, das dritte Aeq. Chlor entweicht.

Mischt man aber ein Königswasser unter anderen Umständen, so erhält man Flüssigkeiten von abweichender Zusammensetzung. Als statt der Salzsäure Kochsalz angewandt und mit käuflicher Salpetersäure kaum bedeckt war, fand man in der verdichteten Flüssigkeit einmal 1,53 Aeq., ein andermal 1,30 Aeq. Stickoxydgas auf 2 Aeq. Chlor. Indem man Gold in Königswasser löste, erhielt man ein Product, in dem die Menge des Salpetergases etwas weniger als 1 Aeq. betrug. Man muss deshalb annehmen, dass nicht blos das Product NO_2 Cl_2, sondern noch andere Verbindungen, die hierher gehören, existiren, und es wird im Folgenden gezeigt werden, dass es wenigstens noch eine Verbindung NO_2 Cl giebt.

Es seien hier zunächst die Angaben über die Art der Analyse des Dampfes, den die Flüssigkeit des Königswassers im Allgemeinen liefert, wiedergegeben. Die Analysen können sehr gut mit Quecksilber ausgeführt werden. Man verschliesst ein graduirtes Rohr mittels eines Spundkorkes, der bis zu einem bestimmten Theilstriche desselben reicht und durchbohrt ist. Das Loch ist klein, man steckt durch dasselbe ein Glasrohr von etwas geringerem Durchmesser als die des Loches im Korke, das bis auf den Boden des graduirten Rohrs reicht, und befestigt oben an das Rohr das Gefäss, worin die Flüssigkeit eingeschmolzen ist, das den Dampf sogleich in das

graduirte Rohr strömen lässt, wenn es geöffnet wird. Es kann dieses leicht so geschehen, dass das dünne Rohr oben erweitert ist und einen Kork aufnimmt, durch den das ausgezogene Ende des Apparates, in dem sich die Flüssigkeit befindet, hindurch geht. Die Spitze dieses zugeschmolzenen Endes wird abgebrochen und der Kork eingepasst, nachdem man die Flüssigkeit durch Eintauchen ihres Behälters in eine Kältemischung zuvor abgekühlt hat. Die Flüssigkeit fängt in der Temperatur der Luft bald an zu sieden und es füllt sich das graduirte Rohr schnell mit ihrem Dampfe, worauf man das dünne Rohr aus dem Loche im Korke heraushebt und mit dem Finger verschliesst. Das graduirte Rohr fasst man, damit es nicht erwärmt wird, nicht mit der Hand an, kehrt es in Quecksilber um und nimmt den Spundkork ab. Man lässt das graduirte Rohr lange in Quecksilber stehen, das bei seiner Berührung mit dem Dampfe das Chlor absorbirt. Schneller geht dieses von Statten, wenn man das Gas in ein weites Rohr umfüllt und mit dem Quecksilber schüttelt. Das Gas wird farblos und hat jetzt alle Eigenschaften des Stickoxydgases, es wird von Eisenchlorürlösung vollkommen absorbirt. Das Pulver, womit sich das Quecksilber bedeckt, ist blos vertheiltes Quecksilber und Quecksilberchlorür, man konnte kein Oxyd des Stickstoffs darin nachweisen. Die ersten Portionen des Gases, was die Flüssigkeit des Königswassers entwickelte, gaben 50; 51,4 p. c. ihres Volums Stickoxydgas, die folgenden Portionen aber 65,7; 71,7 p. c. desselben Gases.

Es geht hieraus hervor, dass die verdichtete Flüssigkeit des Königswassers (einstweilen *liquid chloronitrique* benannt) ein Gemenge ist, was sich ausserdem schon durch seine Analyse mittels Silberlösung erwiesen hatte. E. Davy und Baudrimont gehen zwar an, dass der Dampf dieser Flüssigkeit sein halbes Volum Stickoxyd hinterlasse, doch verdient die Angabe Davy's aus dem Grunde kein Zutrauen, weil er den Dampf nicht vom Chlor getrennt hat, das denselben immer begleitet. Baudrimont scheint zu wenig Analysen und nur von den ersten Portionen Dampf gemacht zu haben.

Nach Vollendung dieser Analysen wurde noch von der letzten Portion entwickelten Dampfes das spec. Gew. genommen. Es wurde zu 2,209 gefunden. Wäre nun der Dampf aus gleichen Vol. Chlor und Stickoxyd ohne Condensation gebildet, so könnte die Dichte nur 1,7402 betragen. Von diesem Umstande ist weiter unten noch die Rede.

Eine andere Verbindung des Stickoxyds mit Chlor NO_2 Cl wurde durch Zusammenbringen von Chlor und Stickoxyd dargestellt.

Man liess in ein Gefäss Chlor und Stickoxyd zusammentreten, worauf das Gemenge in ein mit Kältegemisch aus Eis und Kochsalz umgebenes Gefäss trat. In dem ersteren Gefässe bemerkte man den Vorgang der Verbindung durch das Erscheinen einer prächtig orangegelben Färbung, in dem zweiten abgekühlten Apparate verdichtete sich eine dunkelrothbraune Flüssigkeit, die mit der des Königs-

wassers in Hinsicht ihrer Flüchtigkeit, ihres Verhaltens zu Wasser grosse Aehnlichkeit hatte.

Das Stickoxydgas, was hierzu diente, war nach dem von Pelouze angegebenen Verfahren aus einem Gemische von Eisenchlorür, Salzsäure und Salpeter dargestellt. Es wurde ein Kolben zu drei Viertel mit einem Gemenge von 1 Vol. Salzsäure und 2 Vol. Eisenchlorürlösung, die mit gleichen Vol. derselben Säure und Wasser dargestellt war, gefüllt. Den Salpeter wendet man man in Säulen von 10—15 Millim. Stärke an, damit die Gasentwickelung gleichmässig verläuft. Der Kolben wird im Wasserbade, fast auf Siedehitze des Bades, erwärmt und möglichst tief eingetaucht, damit die Temperatur des Gases im oberen Theile des Kolbens nicht schwanke, wodurch ein rücklaufender Strom entstehen und Luft in den Apparat treten würde. Statt des Salpeters kann man Salpetersäure nehmen, aber die Leitung der Gasentwickelung ist dabei schwieriger.

Was nun die Ermittelung der Zusammensetzung dieser Verbindung anbetrifft, so wurde zuerst versucht, die sich verbindenden Quantitäten Chlor und Salpetergas zu bestimmen; da man aber weder über Quecksilber noch über Wasser arbeiten kann, so ist dieser Versuch sehr delicat und zur Bestimmung der verbundenen Quantitäten bleibt nichts übrig, als „die Voraussetzung zu machen, dass sich die Gase bei der Verbindung condensiren, und die Proportionen der beiden Gase zu bestimmen, für welche die Contraction, die eine Zeit lang constant war, anfängt geringer zu werden.“ Diese Proportionen der beiden Gase liefern dann die gesuchten.

Wie dieses zu verstehen ist, möge folgendes Beispiel klar machen. Wenn Wasserstoff sich mit Sauerstoff verbindet, so entstehen aus 2 Maass Wasserstoff und 1 Maass Sauerstoff 2 Maass Wasserdampf, es findet eine Contraction um $\frac{1}{3}$ statt. Man denke sich den Versuch bei 100° ausgeführt, so dass der Wasserdampf dampfförmig bleibt. Mengt man nun zuerst 100 Maass Wasserstoff mit 100 Maass Sauerstoff, und in einer fortlaufenden Versuchsreihe immerfort 100 Maass Wasserstoff mit immer weniger Sauerstoff, so wird nach der Verbindung beider Gase zu Wasser die Contraction, wenn man sie mit den 100 Maass Wasserstoff vergleicht, stets die Hälfte davon, oder 50 Maass betragen, bis man die Proportion des Sauerstoffs so weit erniedrigt hat, dass man 50 Maass Sauerstoff mit 100 Maass Wasserstoff verbindet. Sobald man diese Proportion aber überschreitet und noch weniger Sauerstoff nimmt, wird die bisher constante Contraction um 50 Maass geringer ausfallen. Es versteht sich daher von selbst, dass das Verhältniss von 100 Maass Wasserstoff auf 50 Maass Sauerstoff das sein muss, in welchem sich beide Gase verbinden. Verfährt man umgekehrt, nimmt man constant 100 Maass Sauerstoff und ändert man die Mengen Wasserstoffs ab, so muss man zu demselben Resultate gelangen.

Statt dieses fortdauernden Probirens aber können zwei Versuche vollkommen zum Ziele führen.

Man denke sich 100 Maass Wasserstoff mit 300 Maass Sauer-

stoff gemengt. Nach der Verbindung wird die Contraction 50 Maass von dem Volum des Wasserstoffs sein. Nimmt man umgekehrt 100 Maass Sauerstoff und 300 Maass Wasserstoff, so wird die Contraction nach der Verbindung 100 Maass oder das ganze Volum des Sauerstoffs betragen und dieses Verhältniss 50 Maass vom Volum des Wasserstoff zu 100 Maass vom Volum des Sauerstoffs ist das umgekehrte von dem, in welchem die Verbindung, die diese Contraction hervorrief, stattfand.

Diese Deduction enthält das Princip der Analyse des zu untersuchenden Dampfes. Man nahm eine Flasche A, in deren Mündung ein weiter Glascylinder B mit seinem zusammengezogenen Halse genau eingeschliffen war, so dass derselbe, wenn sein Hals äusserlich mit Fett bestrichen wurde, luftdicht in die Mündung der Flasche eingesetzt werden konnte. Der weite Cylinder ist am anderen Ende, dem Halse gegenüber, zusammengezogen, und läuft hier in ein angelöthetes langes, gerades Glasrohr von 2—3 Millim. Durchmesser aus, das am Ende vor der Lampe in eine feine offene Spitze ausgezogen ist. Die Flasche A füllte man mit trocknem Chlor, den Cylinder B mit Stickoxydgas, indem seine weite Oeffnung mit dem Gasentwickelungsapparate in Verbindung gesetzt und, wenn alle Luft ausgetrieben ist, die feine Spitze am anderen Ende zugeschmolzen wurde, worauf man den mit Salpetergas gefüllten Cylinder B in die Chlorflasche A einsetzte, und durch wiederholtes Umschütteln die Verbindung des Gases beförderte, die sich sogleich an der eintretenden schönen Orangefarbe bemerkbar machte. Der Inhalt des Cylinders B und der Flasche A musste bekannt sein. Nach der Verbindung stellte man den Apparat vertikal, die Flasche A kommt dadurch mit der Mündung nach unten zu stehen, das Glasrohr von 2—3 Mill. Durchmesser wird mit der Spitze in Quecksilber getaucht und diese abgebrochen, damit das Quecksilber in dem Rohre bis zu einer der Contraction entsprechenden Höhe, die gemessen wird, aufsteigt. Bei der geringen Oberfläche, mit welcher das Quecksilber das Product der Verbindung berührt, ist die Zersetzung desselben unmerklich. Die Höhe der Quecksilbersäule wurde bei der Berechnung des Volums der Verbindung mit in Rechnung gebracht.

Nach mehreren auf solche Weise angestellten Versuchen stellte sich die Contraction so, dass sie, wenn die Flasche A 100 Volum Chlor und der Cylinder mit Salpetergas 300 Vol. fasste, auf die 100 Vol. Chlor bezogen, ebenfalls 100 Vol. betrug. Nun wurden die Gefässe gewechselt, die Flasche A mit 100 Vol. Salpetergas, der Cylinder mit 300 Vol. Chlor erfüllt. Die Contraction betrug jetzt 50 Vol. von dem des Salpetergases, woraus denn hervorgeht, dass sich hier das Chlor mit dem Stickoxydgase in dem Verhältnisse 50 : 100 verbunden hat, gerade wie Sauerstoff mit Wasserstoff. Die Formel der Verbindung ist also NO_2 Cl.

Diese Formel entspricht einer salpetrigen Säure, worin 1 Acq. Sauerstoff durch Chlor vertreten ist, wonach die Verbindung den Namen chlorsalpetrige Säure, *Acide chloronitreux*, erhält.

Aus dem Bisherigen lernte man zwei neue Verbindungen kennen, die Chloruntersalpetersäure NO_2 Cl_2, die unter gewissen Bedingungen aus dem Königswasser erhalten werden kann, und die chlorsalpetrige Säure NO_2 Cl, die durch directe Vereinigung von Chlor mit Stickoxydgas entsteht.

Die chlorsalpetrige Säure kann man im gasförmigen Zustande keiner genaueren Analyse unterwerfen. Da sie sich aber bei — 15 bis 20° zur Flüssigkeit verdichtet, so wurde diese durch Zersetzung mit Wasser, ebenso wie früher die Chloruntersalpetersäure, analysirt. Das Chlor, was dabei in Salzsäure verwandelt wird, bestimmte man mit Silberlösung und fand auf 1 Aeq. Chlor (= 4,4375) 0,7917 Aeq. Salpetergas. Bei einem Producte einer zweiten Bereitung erhielt man 0,8377, und endlich bei einem dritten 0,8247 statt eines Aequivalentes (= 3,750), das man nach der Formel NO_2 Cl hätte erhalten müssen.

Hieraus darf man vielleicht den Schluss ziehen, dass der chlorsalpetrigsaure Dampf im Momente, wo er sich verdichtete, eine Veränderung erlitt, wobei sich die Proportionen seiner Bestandtheile bei Ueberschuss des einen oder anderen, namentlich aber des Chlors, änderten. Es ist diese Annahme nicht unwahrscheinlich; sehr gut kann von zwei Körpern, die gasförmig nicht auf einander wirken, der eine, sobald er flüssig geworden ist, den anderen auflösen. Das Wasser liefert hierfür ein Beispiel in Bezug auf Chlor, die Kohlensäure in Bezug auf schweflige Säure.

Da nun die Erfahrung gemacht war, dass das Salpetergas in dem chlorsalpetrigen Dampfe zunahm, wenn die Flüssigkeit sich dem Ende ihrer vollkommenen Verflüchtigung näherte, so verband man von Neuem eine Quantität Chlor mit Stickoxydgas und verdichtete das Product zur Flüssigkeit. Diese brachte man dann zum Sieden und untersuchte, nachdem drei Viertel davon verdampft waren, drei Portionen Dampf vom letzten Viertel. Man fand in 100 Maass Dampf bei

dem ersten Versuche	83,7	reines Stickoxyd
dem zweiten Versuche	89,4	„ „
dem dritten Versuche	89,9	„ „

Endlich bereitete man auch noch einmal die rohe Chlorstickoxydverbindung als Flüssigkeit aus viel Kochsalz und wenig Salpetersäure und analysirte die ersten und die letzten Antheile ihres Dampfes.

Die ersten Antheile enthielten	47,5; 50,6; 52,6; 61,0 Salpetergas
Die letzten Antheile dagegen	80,2; 87,2; 91,3; 93,0 „

Hieraus geht nun hervor, dass sowohl die aus dem Königswasser unter verschiedenen Umständen, als auch die durch directe Verbindung von Chlor mit Salpetergas entstehenden Verbindungen variable Gemenge von Chloruntersalpetersäure NO_2 Cl_2 und chlorsalpetriger Säure NO_2 Cl sind. Die erstere ist flüchtiger als die letztere, doch ist der Unterschied der Siedepuncte zu gering, um die beiden Körper durch Sieden trennen zu können.

Ausser der Aehnlichkeit dieser beiden Säuren mit der salpetrigen Säure und Untersalpetersäure in der Zusammensetzung findet sich

eine solche auch noch in der ausserordentlichen Beweglichkeit dieser beiden Säuren. Die neuen Säuren zersetzen sich beim Zusammentreffen mit Wasser ebenso wie jene, sie liefern dabei Salzsäure und dieselben Producte, welche Untersalpetersäure unter solchen Umständen liefert. Wenn die Verbindung NO_2 Cl in dem Gemenge beider Säuren vorherrscht, so entwickelt sich während der Behandlung mit Wasser längere Zeit hindurch Stickoxydgas. Beim Zusammentritt mit Ammoniakgas mit dem Dampfe der beiden Säuren tritt lebhafte Zersetzung ein, es bildet sich vorzugsweise Salmiak und Stickstoff.

Der Dampf der Chloruntersalpetersäure NO_2 Cl_2 wird leicht von conc. Schwefelsäure absorbirt, die dadurch eine gelbgrüne Farbe annimmt. Es entwickelt sich Chlor und Salzsäure. Giesst man solche Schwefelsäure in Wasser das von Kohlensäure statt Luft umgeben ist, so entwickelt sich sogleich eine Menge salpetriger Dämpfe, *vapeur nitreuse* (salpetrige Säure? NO_2 Cl_2 + HO = NO_3 + Cl H + Cl. D. Red.). Versetzt man Schwefelsäure mit 1,5 Aeq. Wasser, so entwickelt sich fast reines Salzsäuregas und die Schwefelsäure nimmt salpetrige Säure (?) auf (*devient très-nitreux*). Ganz ähnlich verhält sich der Dampf der Verbindung NO_2 Cl. Man sieht auf den ersten Blick, dass die Doppelwirkung des Wassers und der Schwefelsäure die Zersetzung der Chlorstickoxydverbindungen bewirkt. Daher Entwickelung von Salzsäure, die entweicht, und von salpetriger Säure (?) (*vapeurs nitreuses*, NO_2 Cl + HO = NO_3 + Cl H. D. Red.), die sich in der Schwefelsäure löst.

Was nun die Reactionen des Königswassers anbetrifft, so kann das mit hinreichend starken Säuren dargestellte Königswasser, wie die bisher mitgetheilte Untersuchung zeigt, je nach besonderen Umständen ein verschiedenes Gemenge der Verbindungen NO_2 Cl_2 u. NO_2 Cl geben; um aber die Sache zu vereinfachen, nehme man an, dass sich nur NO_2 Cl_2 bilde. Man findet dann, dass sein Verhalten bei höherer Temperatur folgendes ist.

Ein Königswasser aus 1 Aeq. Salpetersäure u. 3 Aeq. Salzsäure färbt sich sehr bald gelb durch die entstehende Chloruntersalpetersäure und das daneben frei werdende Chlor. Befindet sich das Königswasser nun in einem Kolben, dessen Gasleitungsrohr nur einige Millimeter in Wasser eintaucht, so bemerkt man keine Gasentwickelung. Es stellt sich nach einiger Zeit ein Gleichgewicht zwischen der Tendenz des Königswassers, sich zu zersetzen, und der der gebildeten Producte, dasselbe wiederherzustellen, ein, wodurch selbst das Chlor fest gehalten wird, so dass es scheinbar eben so löslich im Königswasser ist, als der Dampf der chlorhaltigen Stickstoffsäure, indem es sich immer nur in Begleitung desselben entwickelt. Erhöht man nun die Temperatur, so tritt ein anderes Gleichgewicht ein, und wenn man dieselbe auf 100° gesteigert hat, so entwickeln sich das Chlor und die chlorhaltige Stickstoffsäure in Folge ihrer wachsenden Elasticitäten, worauf sie durch neugebildete Producte ersetzt werden. Endlich wird das Königswasser durch das Entweichen der Gase un-

thätig. Durch noch höhere Temperatur, die man im Salzwasserbade erzeugt, kann man die Reaction ohne Hinderniss wieder hervorrufen. Erhitzt man endlich über freiem Feuer, so entweichen Chlor, Chlorstickoxyddämpfe und Wasser. Letzteres wird in der Vorlage verdichtet, während die Dämpfe des Chlorstickoxyds durch das Chlorgas an ihrer Auflösung und Verdichtung verhindert und nur langsam vom Wasser aufgenommen werden.

Besonders hervorstechend sind die Eigenschaften eines sehr verdünnten, mit 2 Th. Wasser vermischten Königswassers. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt es farblos, bis zum Sieden erhitzt, wird es gelb. Der entwickelte Dampf, der das Wasser in einer Vorlage abgesetzt hat, erfüllt sehr schnell die Glocken, worin man ihn sammelt. Nach einiger Zeit wird das Gas aber von dem Wasser, womit die Glocke gesperrt ist, ganz absorbirt, und dieses stellt nur ein ganz schwaches Königswasser dar, das weder Indig noch übermangansaures Kali entfärbt. Unterbricht man diese Absorption des Chlors und der Chlorstickoxydverbindung, so ist das Chlor vorherrschend geworden, und wenn man den Rest von einem erneuerten Wasser absorbiren lässt, so hat man so zwei sich ergänzende Flüssigkeiten: die eine chlorhaltige entfärbt den Indig, die andere chlornitröse reducirt das übermangansaure Kali.

Somit ist es erwiesen, dass sowohl das concentrirte wie das verdünnte Königswasser an und für sich, namentlich aber in höherer Temperatur, in Chlor, Wasser und jene Chlorstickoxydverbindungen zerlegt wird.

E. Davy und namentlich Baudrimont haben diese Verbindungen von Stickoxyd mit Chlor als den wirksamen Bestandtheil des Königswassers angesehen. Dieses ist aber ein grosser Irrthum. Diese Producte sind nämlich völlig untergeordnet.

Das Königswasser wirkt, gerade so wie Bergmann u. Berthollet es erkannt hatten, durch sein Chlor. Dieses wird aber durch das Zusammenwirken vieler Affinitäten entwickelt, und die übrigen Producte ändern je nach der Natur der mit Königswasser behandelten Körper ab. Als Beispiel diene die Behandlung des Goldes mit Königswasser.

Man übergoss 13 Grm. lockerer Goldblätter mit Königswasser. Gleich nach der Berührung bildeten sich einige rothe Dämpfe, die wohl von einigen beigemengten Kupferpartikeln herrühren mochten. Die Einwirkung war sehr langsam. Man erwärmte daher im Wasserbade. Das nun entwickelte etwas röthliche Gas enthielt kein Chlor, und als es verdichtet war, glich die Flüssigkeit jenem Gemenge von chlorsalpetriger und Chloruntersalpetersäure.

Mit dieser Lösung verhält es sich nun folgendermaassen. Die Zersetzungsproducte des Königswassers sind bei Gegenwart vom Golde ganz dieselben, die es an und für sich liefert, nur geht die Zersetzung unter dem Einflusse des Metalls schneller von Statten. In Hinsicht der gebildeten Producte aber tritt die Verschiedenheit ein, dass das Chlor vom Golde aufgenommen und die Chlorstickoxydver-

bindungen davon befreit entweichen. Es beweist sich hierdurch von selbst, dass diese letzteren nicht den wirksamen Bestandtheil des Königswassers bilden können, da sie durch das Gold nicht zersetzt werden.

Da H. Davy angegeben hat, dass ein Gemenge von Salzsäure u. Salpetersäure, die mit Stickoxyd gesättigt wurde, das Gold nicht auflöse, so mischte man durch Erhitzen von salpetersaurem Bleioxyd dargestellte Untersalpetersäure zu 1 Maass mit 2 Maass Salzsäure, nachdem beide in einem Kältegemische gestanden hatten. Darnach stieg sogleich eine Menge an der Luft roth werdendes Salpetergas auf. Die Untersalpetersäure war daher gerade ebenso zersetzt, wie dieses mit Wasser geschieht. In diesem Gemische löste sich aber hineingebrachtes Blattgold sehr gut, und wie es schien mit ganz denselben Nebenproducten wie im Königswasser. Die Angabe H. Davy's ist daher nicht richtig.

Die Zersetzungsproducte des Königswassers bei Gegenwart anderer Metalle variiren je nach deren chemischer Energie. So liefern Silber, Quecksilber u. Kupfer Stickoxydgas. Dasselbe entwickelt sich auch, wenn arsenige Säure, Phosphor, Eisenchlorür mit Königswasser behandelt werden.

Zinn und andere wasserzersetzende Metalle können aus dem Grunde kein gasförmiges Product aus dem Königswasser entwickeln, weil sich unter dem Zusammenwirken der dabei auftretenden Affinitäten Ammoniak bildet. Soll diese Wiedervereinigung vollständig sein, so muss die Salzsäure im Königswasser vorherrschen.

Auf 1 Aeq. Salpetersäure NO_5 HO sind, wenn 1 Aeq. Ammoniak NH_3 entstehen soll, zur Sättigung des Sauerstoffs in der Salpetersäure und zur Abgabe des erforderlichen Wasserstoffs 8 Aeq. Salzsäure nöthig. Ausserdem noch 1 Aeq., um mit jenem Ammoniak Salmiak zu bilden. Nimmt man daher etwas mehr als 9 At. Salzsäure, so erhält man das angegebene Resultat. Diese Bemerkung kann für die Praxis von Nutzen sein. Man habe käufliches Zinn, das immer Arsen enthält. Wird es mit Königswasser behandelt und damit etwas erwärmt, so löst sich das Zinn rasch ohne Wasserstoffentwickelung auf und das Arsen bleibt als Pulver zurück, das sich leicht sammeln lässt. Für diesen Zweck muss das Zinn gewalzt oder granulirt sein. Dieses Verfahren ist vom Artillerie-Capitain Massas bereits in Anwendung gebracht, um den Arsengehalt des käuflichen Zinns zu bestimmen.

Zinnchlorür mit Königswasser behandelt liefert Stickoxydul, die Entwickelung ist aber so stürmisch, dass man sie mässigen muss. Man übergiesst das Zinnchlorür mit Salzsäure und bringt Salpeterstücke dazu.

Diese Beispiele sind genügend, um darzuthun, dass es die Affinität des Metalls zum Chlor ist, welche in der Sphäre der Activität den Grad der Reduction der Salpetersäure bestimmt und, was bemerkenswerth ist, dieser Grad ist derselbe, bis zu welchem das Metall allein die Salpetersäure reducirt.

So würde das Gold, wenn das Königswasser nicht durch seine eigenthümliche Zersetzung Chlor entwickelte, nicht von demselben aufgelöst werden, weil es von der Salpetersäure nicht angegriffen wird.

Das Silber, Quecksilber, Kupfer, die arsenige Säure, der Phosphor, das Eisenchlorür etc., die mit Salpetersäure blos Stickoxydgas liefern, entwickeln dieses auch aus dem Königswasser. Das Zinnchlorür entwickelt sowohl mit Salpetersäure wie mit Königswasser Stickoxydulgas. (*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *Sér. T. XXIII. p.* 203—230.)

Ueber den Einfluss des Eichenholzes der Fässer auf Weine und Weingeist, von J. Fauré.

Der Verf., Pharmaceut zu Bordeaux, hat es sich zur Aufgabe gemacht, zu untersuchen, in welcher Weise das neue Eichenholz der Fässer auf den Geschmack, die Farbe oder die Milde der Weine einwirkt.

Die Untersuchung erstreckte sich auf vier Reihen von eichenen Fassdaubenhölzern. Die erste bildete die des Nordens, von Danzig, Lübeck, Riga, Memeln und Stettin; die zweite machen die amerikanischen Hölzer von New-York, Philadelphia, Baltimore, Boston u. New-Orleans aus; die dritte umfasst die Bosnischen und Adriatischen, und die vierte endlich die in Frankreich sogenannten *bois de pays*, nämlich Hölzer von Dordagne, Angoumois u. Bayonnais.

Bei der Untersuchung wurden von jedem dieser Hölzer drei Proben für sich gepulvert, die eine zog man mit Aether, die zweite mit Weingeist und die dritte mit Wasser aus. Die überhaupt in allen jenen Eichenhölzern aufgefundenen Stoffe sind: Cerin, Quercin, Quercitrin (gelber Farbstoff), Gerbsäure, Gallussäure, ein bitterer Extractivstoff, Schleim, Eiweiss, Lignin, kohlensaurer Kalk, schwefelsaurer Kalk, Thonerde, Eisenoxyd u. Kieselsäure.

Von diesen Bestandtheilen kommen verschiedene gar nicht in Anschlag, entweder weil sie in zu geringer Menge vorhanden, oder in der weingeisthaltigen Flüssigkeit unlöslich sind. Andere dagegen können dem Weine eine Farbe, einen Geruch oder einen Geschmack ertheilen, und hierher gehören namentlich das Quercitrin, die Gerbsäure, Gallussäure und die Extractivstoffe.

Dem Quercin, einer harzartigen, in Weingeist und Aether löslichen, in Wasser schwer löslichen Substanz, kommt z. B. der eigenthümliche Geschmack des Eichenholzes zu, und verschiedene nordische Fassdaubenhölzer ertheilen dem Weine, durch ihren Reichthum an dieser Substanz, einen gewissen balsamischen Geschmack. Von der Gerbsäure ist es bekannt, dass sie mit einigen Stoffen unmittelbar unlösliche Verbindungen eingeht, welche den besonderen Charakter einer Flüssigkeit modificiren können. Die extractartige Materie ist nicht genau zu untersuchen, sie löst sich in Alkalien unter stärkerer Färbung, während Mineralsäuren ihre Löslichkeit

und somit ihren färbenden Einfluss schwächen. Das Quercitrin, das in Weingeist und Aether löslich ist, ertheilt den Weinen eine saffrangelbe Farbe. Endlich entzieht die Gallussäure das Eisen fast allen seinen Verbindungen, indem es als schwarzblauer Niederschlag ausgeschieden wird.

Da die meisten jener Stoffe, wenn sie isolirt waren, zum grossen Theil ihre Löslichkeit in der spirituösen Flüssigkeit einbüssten, so wurden sie nicht getrennt, und die Versuche nur mit den Gemengen derselben angestellt. Von den verschiedenen Hölzern pulverte man 20 Grm. und macerirte dieses Pulver mit 500 Grm. von verschiedenen weissen Weinen und Branntweinen in solcher Weise, dass man Proben von ein und derselben Wein- und Branntweinsorte mit einem jeden Holze erhielt. Man fand, dass der Einfluss der Hölzer auf den Geruch, die Farbe und den Geschmack des Weines ganz bestimmt hervortrat.

So erhielten weisse Weine durch Danziger und Stettiner Eichenholz wenig Farbe, aber eine gewisse Herbe durch den Gerbstoff, die durch den balsamischen Geschmack des Quercins zum Theil wieder masquirt war.

Nachdem der Verf. die verschiedenen dem Eichenholze eigenen Bestandtheile und deren Einfluss auf die Weine bestimmt hat, classificirt derselbe das Fassdaubenmaterial folgendermaassen:

Das amerikanische ist ohne merklichen Einfluss. Das Danziger und Stettiner giebt dem Weine einen angenehmen Geschmack. Das Lübecker, Rigaer, Memel'sche ertheilt ihm etwas Herbes ohne merkliche Färbung, das von Angoulême, Dordagne, Bayonne, Bosnien verändert sowohl den Geschmack wie die Farbe etwas.

Was die rothen Weine anbetrifft, so kommt ihnen der Gerbstoffgehalt des Fassholzes hinsichtlich ihrer Reinigung und Haltbarkeit zu Gute. Es ist daher vortheilhaft, dieselben in Fässer zu bringen, deren Hölzer daran reicher sind wie das Bosnische und das *du pays*. Sehr feine empfindliche und leichte Weine sind indessen ausgenommen, für solche eignet sich das nordische, Stettiner und Danziger besser.

Diejenigen unter diesen Hölzern, welche den geringsten Einfluss haben, sind die aus Amerika. Die, welche den Spirituosen am meisten Würze geben, sind die Danziger, Stettiner, Rigaer und Angoulêmer. Die endlich, welche am meisten färben, sind die Bosnischen, Memel'schen, Lübecker und die *du pays*.

Aus allen Versuchen des Verf. ergeben sich folgende allgemeine Resultate:

1. Alle in der Böttcherei verwandte Eichenhölzer enthalten dieselben Stoffe, aber in verschiedenen Proportionen, die je nach dem Orte, von dem sie kommen, abändern;

2. die löslichen dieser Materien haben auf die Spirituosen einen bestimmten Einfluss, namentlich auf Weine;

3. dieser Einfluss ist auf weisse Weine merklicher als auf rothe

4. Das amerikanische und nordische Holz enthält weniger lösliche Bestandtheile als die übrigen.

5. Die amerikanischen, Stettiner, Danziger Hölzer haben im Allgemeinen den geringsten Einfluss auf die geistigen Flüssigkeiten, unter allen Umständen aber ist der Einfluss der beiden letzteren, namentlich hinsichtlich der Haltbarkeit und Veredelung, vortheilhaft.

6. Der Alkaligehalt der Hölzer hebt die Löslichkeit der extractartigen Materien und somit auch die Farbe, die sie ertheilen. Mineralsäuren schwächen dieselbe. (*Journ. de Pharm. et de Chim.* 2. *R. T. XIII. p.* 423—427.)

Kleinere Mittheilungen.

Ueber die Zersetzung des salpetersauren Silberoxyds in der Hitze, von J. Persoz. Es wurden 15 Grm. salpetersaures Silber in einer Retorte sehr allmälig einer steigenden Temperatur ausgesetzt. Die Masse war noch nicht dunkelrothglühend, als sich aus der ruhig fliessenden Masse farblose rothwerdende Dämpfe und Sauerstoff entwickelten. Der Rückstand wurde in siedendem Wasser gelöst, wobei nur etwas metallisches Silber zurückblieb. Aus der Lösung setzten sich aber bald nachher lange Nadeln von salpetrigsaurem Silberoxyd ab. In der von diesen Krystallen abgegossenen Mutterlauge fand sich nachher nur salpetersaures Silberoxyd. Möglicherweise konnte dieses salpetrigsaure Salz durch Einwirkung des metallisch ausgeschiedenen Silbers auf das salpetersaure Salz während des Auflösens der geschmolzenen Masse entstanden sein, weshalb man dasselbe metallische Silber wiederum mit der Mutterlauge von jenen Krystallen übergoss und ebenso lange wie zuerst damit kochte. Es fand sich aber jetzt das salpetrigsaure Salz nicht wieder. Als eine gleiche Quantität geschmolzenen salpetersauren Silbers statt bei Siedehitze mit Wasser von + 4° behandelt wurde, blieb ein grauer Rückstand, der salpetrigsaures Salz enthielt. Es war unmöglich, ein gegebenes Quantum salpetersauren Silbers durch Erhitzen völlig in salpetrigsaures zu verwandeln; letzteres ist leichter zersetzbar als das salpetersaure Salz, das ihm noch beigemengt eine gewisse Stabilität verleiht. Man schloss daraus, dass man das salpetrigsaure Silber leichter werde erhalten können, wenn man ein anderes salpetersaures Salz dazu fügte. Durch Erhitzen von salpetersaurem Kali und salpetersaurem Silberoxyd erhält man in der That eine reichliche Ausbeute, und es ist dieses wohl die sicherste Methode, salpetrigsaures Silberoxyd zu erhalten. Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass das Silberoxyd seine stark basischen Eigenschaften auch bei dieser Reaction bewährt; das salpetersaure verhält sich in der Hitze wie salpetersaures Alkali. Das salpetrigsaure Silberoxyd bildet sich nur bei Gegenwart anderer salpetersaurer Salze, wie des salpetersauren Kali's, Natrons, Silbers etc. (*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *Sér. T. XXIII. p.* 48—51.)

Ueber die Zusammensetzung des Chinons, von Wöhler. Auf Wöhler's Veranlassung hat Dr. Stäbeler die Analysen von Chinon wiederholt, nach deren Resultate diese Substanz die ursprünglichen von Woskressensky gefundenen Verhältnisse von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff $C_3 : H : O$ enthält. Es ist demnach die von Wöhler früher gegebene Formel $C_{25} H_8 O_8$ in die Formel $C_{24} H_8 O_8$ zu verwandeln. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV. S.* 350.)

Einfache Vorrichtung zur Erzeugung eines starken galvanischen Stroms, nach H. Bunsen. Man füllt eine Thonzelle mit Kokspulver und befeuchtet es mit Scheidewasser. In das angesäuerte Wasser steckt man ein Stück Koak, um dessen Ende ein Kupferdraht gewunden wird. Man erhält damit so starke Wirkungen, dass man die Ausladungscylinder einer Decagny'schen elektromagnetischen Maschine nicht mit trocknen Händen anfassen kann. Die Wirkung blieb drei Tage lang dieselbe. Ist die Säure nach und nach zu schwach geworden, so trocknet man das Pulver an der Luft aus, worauf es, von Neuem mit Scheidewasser angefeuchtet, seine ursprüngliche Wirksamkeit wieder erhält. Der Verf. empfiehlt diese Vorrichtung namentlich für Galvanoplastik und zur Anwendung bei elektro-magnetischen Apparaten. (*Jahrb. f. pr. Pharm. XVI. S. 90.*)

Ueber einen Kupfergehalt des Chinoidins, von L. F. Bley. Bley hat in einem Chinoidin mechanisch eingemengtes Kupfer gefunden, und macht darauf aufmerksam, dass ein solches Chinoidin bei der Darstellung der *Tinct. Chinoidin. compos.* ein kupferhaltiges Präparat liefern würde. Man muss das käufliche Chinoidin deshalb durch Auflösen in Weingeist reinigen. (*Arch. d. Ph. 2. R. Bd. LIV. S. 159.*)

Ein Meteorsteinfall wurde am 25. Februar 1847 in der Grafschaft Linn, Staat Jowa, beobachtet. Gleich nach dem Falle wurden mehrere Stücke davon aufgefunden, wovon eins 46, ein anderes 50 Pfd. wog. (*Sillim. americ. Journ. Vol. IV. p. 320.*)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld** in Leipzig.

Pharmaceutisches Central Blatt.



2. August 1848. № 34.

Redaction: Dr. W. Knop.

Pharmacopoea militaris Succica.

Die unter dem 29. Mai 1848 zu Stockholm ausgearbeitete schwedische Militärpharmakopöe haben wir im Interesse des grösseren Theils unserer Leser hier aufgenommen.

Pharmaca comparanda.

		Dosis.
1.	*Acetas plumbicus*	gr. ½ — 2.
2.	*Acetum commune*	
3.	*Acidum hydrochloricum*	Scrup. ½ — 1.
4.	*Acidum sulphuricum.*	
5.	*Aether*	gtt. 10 — 20.
6.	*Agaricus chirurgorum.*	
7.	*Alumen crudum*	gr. 5 — 15.
8.	*Ammoniacum causticum.*	
9.	*Amylum.*	
10.	*Aqua destillata.*	
11.	*Armoracia. Radix.*	
12.	*Arnica montana. Flores*	gr. 5 — 20.
13.	*Asa foetida pulverata*	gr. 5 — 15.
14.	*Axungia curata*	
15.	*Avenae sativae crimna.*	
16.	*Borax*	gr. 10 — 30.
17.	*Calamina praeparata.*	

		Dosis.
18.	*Calamus aromaticus. Radix*	Scr. 1 — Drach. 1.
19.	*Calx usta.*	
20.	*Camphora depurata*	gr. ½ — 4.
21.	*Cantharides*	gr. ¼ — 1.
22.	*Carbonas kalicus depuratus*	gr. 5 — 15.
23.	*Cera flava.*	
24.	*Chamomilla. Flores.*	
25.	*Chloretum hydrargyricum corrosivum*	gr. ⅛ — ¼.
26.	*Chloretum hydrargyrosum sive Calomel*	gr. ½.
27.	*Cinchona regia. Cortex pulveratus*	Scr. 1 — Drach. 1.
28.	*Columbo radix*	Scr. 1 — Drach. ½.
29.	*Creta praeparata*	gr. 10 — 20.
30.	*Creosotum*	gr. ½ — 1.
31.	*Cubebae. Baccae*	Scr. 1 — Drach. 1.
32.	*Digitalis. Folia*	gr. ½ — 1.
33.	*Electuarium e Scordio*	Drachm. 1 — 2.
34.	*Emplastrum adhaesivum.* Rec. Emplastri plumbici Pfd. 2. Lento igne liquefactis adjice: Resinae flavae contritae Pfd. ½.	
35.	*Emplastrum Gummi-resinosum.* Ph. Suec.	
36.	*Emplastrum Hydrargyri.* Ph. Suec.	
37.	*Emplastrum Picis.* Ph. Suec.	
38.	*Emplastrum saponaceum.*	
39.	*Extractum Absynthii spirituosum* paratum eodem modo ac Extractum Aconiti secundum codicem.	Scr. ½ — Drach. ½.
40.	*Extractum Aconiti spirituosum.* Ph. Suec.	gr. 1 — 2.
41.	*Extractum Belladonnae.* Ph. Suec.	gr. ¼ — ½.
42.	*Extractum Cascarillae spirituosum* ut Extractum Aconiti spirituosum paratum.	Scr. ½ — 1.
43.	*Extractum Hyoscyami spirituosum.* Ph. Suec.	gr. 1 — 3.
44.	*Extractum Nucis Vomicae.* Ph. Suec.	gr. ½ — 1.
45.	*Foeniculum. Semina.*	
46.	*Gallae Turcicae pulveratae*	Scr. ½ — 1.
47	*Glycyrrhiza. Radix.*	
48.	„ „ *Succus.*	
49.	*Guajacum. Resina*	Scr. ½ — 1.
50.	*Gummi arabicum pulveratum.*	
51.	*Hirudines.*	
52.	*Hydrargyrum cum Creta.* Ph. Suec.	gr. 5.
53.	*Hydrargyrum destillatum.* Ph. Suec.	
54.	*Hyoscyamus.* Folia.	
55.	*Hypochloris calcicus.* Ph. Suec.	
56.	*Jalappa. Radix pulverata*	Scr. ½ — 2.
57.	*Iodetum hydrargyrosum.* Ph. Suec.	gr. ½ — 2.
58.	*Iodetum kalicum.* Ph. Suec.	gr. 2 — 10.
59.	*Iodum.*	

Dosis.

60. *Ipecacuanha. Radix pulverata* . . . . . Scr. 1 — Drach. ½.
In vase vitreo, epistomio vitreo arcte claudente servatur.
61. *Kermes mineralis.* Ph. Suec. . . . . . gr. ½ — 1.
62. *Lichen Caragheen. Siccatur et pulveratur.*
63. *Linum. Semina.*
64. „ *Farina.*
65. „ *Oleum.*
66. *Magnesia alba* . . . . gr. 5 — Scr. 1.
67. *Mel.*
68. *Menthae piperitae herba.*
69. *Menyanthis trifoliatae folia* . . . . Scr. 1 — Drach. ½.
70. *Nicotiana. Folia.*
71. *Nitras argenticus in bacillis.* Ph. Suec. . . gr. ⅛ — ½.
72. *Nitras kalicus depuratus.* Ph. Suec. . . . gr. 5 — 20.
73. *Nux vomica pulverata* . . . . gr. ½ — 2.
74. *Oleum Crotonis.* Ph. Suec. . . . . . . gr. ½ — 2.
75. *Oleum Foeniculi.*
76. *Oleum Menthae piperitae.*
77. *Oleum olivarum commune.*
78. „ „ *provinciale.*
79. *Oleum Ricini* . . . . Unc. ½ — 1½.
80. *Oleum Terebinthinae crudum* . . . . gtt. 5 — 20.
81. *Opium* . . . . gr. ½ — 1.
82. *Phosphorus* . . . . gr. $\frac{1}{16}$ — ⅛.
83. *Pilulae colocynthidis compositae* . . . . Nro 5 — 10.
84. *Pilulae myrrhae ferratae* . . . . Nro 4 — 5.
85. *Pix liquida.*
86. *Pulvis cerae compositus.*
Rec. Cerae albae Drachm. 2. liquefactis adde Sacchari albi integri Drachm. 6. Pulver. Gummi Arabici Unc. ½. teruntur, ut fiat pulvis.
87. *Pulvis ari akalinus.* Ph. Suec. . . . . Drach. ½ — 1.
88. *Pulvis Ipecacuanhae Thebaicus.* Ph. Suec. . . gr. 5 — 10.
89. *Rheum indicum pulveratum* . . . . . . gr. 2 — Scr. 1.
90. *Saccharum album.*
91. *Sal ammoniacum pulveratum* . . . . . gr. 5 — 15.
92. *Sal anglicum* . . . . Unc. 1 — 2.
93. *Sambucus. Flores.*
94. *Sapo albus.**
95. *Sapo viridis.**
96. *Scilla. Radix pulverata* . . . . gr. ½ — 3.
in vase vitreo, epistomio vitreo arcte claudente, servatur.
97. *Secalis cerealis farina.*
98. *Senega. Radix pulverata* . . . . . . gr. 5 — 15.
99. *Senna. Folia* . . . . Scr. 1 — Drach. 1.
100. *Sinapis nigra. Semina pulverata.*

Dosis.

101. *Solutio Acidi phosphorici.* Ph. Suec. gr. 10 — Scr. 1.
102. *Solutio chloreti ferrici spirituosa.* Ph. Suec. gtt. 15 — 30.
103. *Solutio fuliginis foetida.* Ph. Suec. . . gtt. 30 — 40.
104. *Solutio subacetatis plumbici.* Ph. Suec.
105. *Species pro vaporibus Chlori.* Ph. Suec.
106. *Spiritus concentratus.* Ph. Suec.
107. *Spiritus dilutus.* Ph. Suec.
108. *Spiritus frumenti.**
109. *Spongia cerata.*
110. *Subnitras bismuthicus.* Ph. Suec. . . . gr. 2 — 5.
111. *Sulphas quinicus.* Ph. Suec. . . . . . . gr. 1 — 5.
112. *Sulphas cupricus.* Ph. Suec. . . . . . . gr. ½ — 4.
113. *Sulphur sublimatum.* Ph. Suec. . . . . . Scr. 1 — 2.
114. *Superchloretum formicum* (Chloroform)
   Rec. Hyperchloridis Calcici Pfd. 4. Aquae destillat. Pfd. 12. Spiritus concent. Unc. 12. In retorta spatiosa mixta destilla, quamdiu liquor, aqua transeunte, gravior prodit; postea aqua supernatans caute diffunditur, et liquor, qui fundum petiit in lagena sobere bene clausa ad usum servatur.
115. *Superstibias kalicus.* Ph. Suec. . . . . Scr. ¼ — Drach. ½.
116. *Syrupus sacchari.*
117. *Tartarus depuratus pulveratus* . . . . Drach. ½ — 2.
118. *Tartras stibico-kalicus.* Ph. Suec. . . . gr. ¼ — 2.
119. *Terebinthina veneta* . . . . gr. 10 — 20.
120. *Tinctura Calami* . . . . gtt. 20 — 60.
   Rec. Radic. Calami concis. Unc. 6. affunde Spirit. vini dilut. Pfd. 3. Digere per dies quatuor: cucurbita clausa vas saepius agitando, tum exprima et filtra.
121. *Tinctura colocynthidis composita.* Ph. Suec. gtt. 30 — 60.
122. *Tinctura Guajaci ammoniata.* Ph. Suec. . gtt. 40 — 60.
123. *Valeriana. Radix* . . . . Scr. ½ — Drach. ½.
124. *Unguentum calaminae compositum.* Ph. Suec.
125. *Unguentum hydrargyri.* Ph. Suec.
126. *Unguentum nitratis hydrargyrici.* Ph. Suec.

Pharmaca praeparanda.

1. Acidum sulphuricum dilutum. Ph. Suec. . . gtt. 20 — 80.
2. Aether spirituosus. Ph. Suec. . . . . . gtt. 15 — 30.
3. Aqua Calcis. Ph. Suec.
4. Aqua Chlori. Ph. Suec.
5. Aqua Creosoti. Ph. Suec.
6. *Aqua Foeniculi.*
   Rec. Olei Foeniculi guttas duodecim, Sacchari albi drachmas duas, Aquae fontanae libram. Misce, lagenam bene conquassando.
7. *Aqua Menthae piperitae.*
   eodem modo praeparatur ac Aqua Foeniculi.

Dosis.

8. *Aqua Mercurialis nigra.*

Rec. Chloreti hydrargyrosi grana sedecim, Aquae Calcis uncias quatuor.

9. *Aqua ophthalmica cuprina.*

Rec. Sulphatis cuprici grana quatuor, Aquae destillatae unciam.

10. *Aqua ophthalmica lunaris.*

Rec. Solutionis Nitratis argentici guttas octo, Aquae destillatae unciam.

11. *Aqua stibiata sive emetica* . . . . . . Unz. ½ — 1.

Rec. Tartratis stibico-kalici grana duo. Solve in Aquae destillatae uncia.

12. Aqua Subacetatis plumbici. Ph. Suec.

13. *Cataplasma sinapinum.*

Rec. Pulveris seminum Sinapeos, Rasurae radicis Armoraciae, Farinae secalinae, singulorum partes aequales, Aquae fervidae quantum sufficit ad formandam pulticulam spissiorem.

14. *Ceratum flavum.*

Rec. Cerae flavae uncias duas, Olei Olivarum uncias tres, liquando misceantur.

15. *Decoctum avenae.*

Rec. Avenae crimnorum, aqua calida aliquoties elotorum, uncias tres, Radicis Liquiritiae incisae unciam, Aquae fluvialis libras decem. Coquantur, donec librae octo remaneant. Decoctum refrigeratum colatur. Si Oxymellis unciae quatuor addantur,

16. *Decoctum avenae acidulum* vocatur.

17. *Decoctum avenae acidum* . . . . Unz. ½ — 1.

Rec. Decocti avenae libram, Acidi hydrochlorici drachmam dimidiam, Mellis unciam dimidiam.

18. *Decoctum Cinchonae* . . . . Unz. ½ — 1.

Rec. Cinchonae corticis pulverati unciam, Aquae fluviatilis uncias sedecim. Coquantur per horam dimidiam in vase leviter clauso, quo facto liquor adhuc calidus colatur.

19. *Decoctum Cinchonae acidum* . . . . . . Unz. ½ — 1.

Rec. Cinchonae corticis pulverati unciam; in vase fictili immissae affunde Aquae fluviatilis fervidae uncias quatuor, Acidi hydrochlorici drachmas duas. Bene mixta per horas 12. macerantur, quo facto et aquae fluvialis fervidae unciis viginti additis, leniter coquuntur ad remanentiam unciarum octo, quae colantur.

Obs. Haec decocti quantitas grana circiter quindecim Chloreti quinici continet.

20. *Decoctum Columbo* . . . . Unz. ½ — 1.

Rec. Radicis Columbo concisae unciam dimidiam, Aquae fluvialis libram, coque ad remanentiam unciarum octo. Exprimendo colatur.

21. *Decoctum Gallarum* . . . . Unz. ½ — 1.

Rec. Gallarum unciam dimidiam, Aquae fluvialis libras duas. Decoque ad remanentiam librae unius, quo facto colatur.

22. *Decoctum Senegae* . . . . Unz. ½ — 1.

Rec. Radicis Senegae concisae unciam unam, Aquae flu-

Dosis.

vialis libras duas. Coque ad remanentiam librae unius. Exprimendo colatur.

23. *Electuarium pectorale* . . . . Unz. ½ — 1.

Rec. Pulveris digestivi uncias sex, Mellis communis q. s. ut fiat Electuarium.

24. *Emplastrum stibiatum.*

Rec. Emplastri picis unciam, Tartratis stibico-kalici drachmam. Malaxantur.

25. Emulsio Asae foetidae. Ph. Suec. . . . . Drach. 2 — 4.

26. *Emulsio Cerae* . . . . Unz. ½ — 1.

Rec. Pulveris Cerae compositi Unc. 1½. Aquae fervidae Pfd. 1. Terendo miscentur.

27. Emulsio Guajacina. Ph. Suec. . . . . . . Unz. ½ — 1.

28. *Emulsio oleosa* . . . . Unz. ½ — 1.

Rec. Olei Olivarum provincialis, Aquae fluvialis singulorum unciam. Sub perpetua agitatione in mortario lapideo terendo commixtis, adde Pulveris Gummi Arabici unciam dimidiam, quo facto, sensim admisce Aquae fluvialis uncias octo. Sacchari albi unciam dimidiam.

29. Enema commune. Ph. Suec. . . . . Pfd. 1.

30. Enema Nicotianae. Ph. Suec. . . . . . . Unz. 4.

31. Enema Opii. Ph. Suec. . . . . Unz. 4.

32. *Fomentum vulnerarium Thedenii.*

Rec. Aceti libras tres, Spiritus diluti libram unam cum dimidia, Acidi sulphurici diluti uncias sex, Mellis libram. Mixta colantur.

33. *Fomentum resolvens.*

Rec. Salis Ammoniaci depurati drachmas duas, Aceti, Spiritus frumenti camphorati singulorum uncias duas. Misce.

34. *Gargarisma adstringens.*

Rec. Aluminis drachmas duas, solve in Aquae fontanae fervidae libra, adde Mellis unciam dimidiam. Pulveris Lichenis Caragheen scrupulum.

Obs. In Nosocomiis militaribus, ubi Decoctum Avenae semper est habendum, gargarismata loco aquae et pulveris Lichenis Caragheen semper decocto nuncupato parantur.

35. *Gelatina Caragheen* . . . . Unz. ½ — 1

Rec. Lichenis Caragheen concisi drachmam unam et dimidiam, Aquae fluvialis libram, coque ad remanentiam unciarum sex, quo facto gelatina, adhuc calida, exprimendo colatur.

36. *Infusum amarum* . . . . Unz. ½ — 2.

Rec. Radicis Calami unciam dimidiam, Trifolii aquatici drachmas tres, Aquae fluvialis fervidae libram. Macerantur vase clauso per horam. Si addantur Carbonatis kalici depurati drachmae tres, vocatur:

37. *Infusum amarum alkalinum* . . . . . . Unz. 1 — 2.

38. *Infusum Arnicae* . . . . Unz. ½ — 1.

Rec. Florum Arnicae drachmam, Aquae fluvialis fervidae uncias tres. Macerantur vase clauso per horam.

39. Infusum Digitalis. Ph. Suec. . . . . . . Unz. ½ — 1.

Dosis.

40. *Infusum Ipecacuanhae* . . . . . Drachm. 2—4.
Rec. Radicis Ipecacuanhae scrupulum unum, Aquae fluvialis fervidae uncias octo. Macerantur vase clauso per horam dimidiam.

41. Infusum Lini. Ph. Suec.

42. *Infusum Lini Nitratum* . . . . . Unz. ½—1.
Rec. Nitri depurati drachmam, Infusi Lini uncias sex, Oxymellis unciam.

43. Infusum Rhei. Ph. Suec. . . . . . Drachm. 1—8.

44. *Infusum Rhei amarum* . . . . Unz. ½—1.
Rec. Infusi Rhei uncias quatuor, Tincturae Absynthii compositae, drachmas decem.

45. *Infusum Sennae salinum* . . . . . . Unz. 2—4.
Rec. Foliorum Sennae unciam, Aquae fluvialis fervidae libram. Per horam dimidiam maceratae colantur, quo facto adde: Sulphatis Magnesici uncias duas, Syrupi Sacchari unciam.

46. *Infusum Valerianae* . . . . Unz. 1—2.
Rec. Radicis Valerianae concisae unciam dimidiam, Aquae fluvialis fervidae libram. Macerantur vase clauso per horam dimidiam.

47. Linctus mellitus. Ph. Suec.

48. Linimentum Ammonicum. Ph. Suec.

49. Linimentum calcicum. Ph. Suec.

50. *Linimentum resolvens.*
Rec. Linimenti Ammonici, Unguenti hydrargyri, singulorum partes aequales.

51. *Linimentum Saponis camphoratum.*
Rec. Camphorae depuratae drachmas tres, Saponis viridis uncias duas, Spiritus frumenti libram.

52. *Linimentum Saponis terebinthinatum.*
Rec. Linimenti Saponis camphorati uncias sex, Olei Terebinthinae crudi uncias duas.

53. *Mixtura acida* . . . . Unz. 1—2.
Rec. Acidi sulphurici diluti drachmas tres, Aquae fontanae libram, Syrupi Sacchari unciam.

54. *Mixtura camphorata* . . . . Unz. ½—1.
Rec. Camphorae depuratae grana sex, Gummi Arabici pulverati drachmam dimidiam. Sacchari albi drachmas duas, Aquae fluvialis uncias sex. Si addatur Aceti communis uncia una.

55. *Mixtura camphorata acida* vocatur . . . Unz. ½—1.

56. *Mixtura chlorata* . . . . Unz. ½—1.
Rec. Aquae Chlori unciam, Aquae destillatae uncias sex, Syrupi Sacchari unciam.

57. Mixtura mercurialis. Ph. Suec. . . . . . Unz. ½—1.

58. *Mixtura pectoralis* . . . . Unz. ½—1.
Rec. Aquae stibicae uncias duas, Aquae fluvialis uncias decem, Syrupi Sacchari unciam. Si addantur Extracti Hyoscyami grana viginti quatuor,

59. *Mixtura pectoralis anodyna* vocatur . . Unz. ½—1.

60. *Mucilago Cretacea.* Ph. Suec. . . . . . Unz. 1—2.

Dosis.

61. *Mucilago Gummi Arabici.* Ph. Suec. Unz. ½—1.
62. *Oleum catharticum* Unz. ½—1.
 Rec. Olei Crotonis guttas duas, Olivar. provincialis unc. duas.
63. *Oxymel.* Ph. Suec.
64. *Pilulae drasticae* Nro. 1.
 Rec. Olei Crotonis gtt. 2. Ol. Foeniculi gtt. 1. Farin. secal. cerealis q. s. ut f. massa pilularum, quam divide in duas partes aequales.
65. *Pulvis anti-rheumaticus* Drachm. 1—2.
 Rec. Pulveris Resinae Guajaci, Pulv. Nitri depurati; Pulv. Gummi Arabici, Sulphuris sublimati aa partes.
66. *Pulvis Digitalis cum Nitro* Nro. 1.
 Rec. Pulveris folior. Digitalis gr. 1. Pulv. nitratis kalici, Pulv. Sacchari aa gr. 10.
67. *Pulvis emeticus* Nro. 1.
 Rec. Rad. Ipecacuanhae gr. 20. Tartr. kalic. stibic. gr. 1.
68. *Pulvis emeticus cum Sulphate cuprico* Nro. 1.
 Rec. Rad. Ipecacuanhae gr. 16. Sulph. cuprici gr. 4.
69. *Pulvis Calomelanos cum Opio* Nro. 1—2
 Rec. Chloreti hydrargyros. gr. 1. Opii gr. ½. Pulveris Gummi Arab. gr. 5. Pulv. Sacch. gr. 10.
70. *Pulvis digestivus* Drachm. ½—1.
 Rec. Pulv. folior. Sennae Unc. ½. Sulph. sublimati, Pulv. semin. Foeniculi aa Unc. 1. Pulv. rad. Liquiritiae Unc. 2½.
71. *Pulvis febrifugus* Drachm. 1—1½.
 Rec. Pulv. cortic. Cinchonae Unc. 1. Salis ammoniac. deporat. Drachm. 2. Pulv. rad. Rhei Drachm. 1. Pulv. rad. Calami Drachm. 1.
72. *Pulvis Magnesiae tartaricus* sine aetheroleo. Ph. Suec. Drachm. 1—2.
73. *Pulvis Nitri Thebaicus.* Ph. Suec. Drachm. 1—2.
74. *Pulvis nitrosus* Drachm. ½—2.
 Rec. Nitratis kalici, Tart. depur. aa Unc. 1. Sacchari albi Unc. 2.
75. *Pulvis pectoralis* Drachm. ½—1.
 Rec. Kermetis mineralis Drachm. 1. Pulv. Gummi Arab. Drachm. 20. Pulv. rad. Liquirit. Drachm. 30. Pulv. Sacchari. Drachm. 10.
76. *Pulvis Rhei cum Tartaro* Drachm. 1—3.
 Rec. Pulv. rad. Rhei Unc. 1. Tartari depurat. Unc. 2.
77. *Pulvis Scillae boraxatus.* Ph. Suec. Drachm. 1—4.
78. *Pulvis Scillae compositus* Scrup. 1—3.
 Rec. Rad. Scillae. Drachm. 1. Rad. Calami. Drachm. 3. Nitrat. kal. depurat. Drachm. 3. Tartar. dep. Unc. ½.
79. *Solutio Camphorae oleosa.* Ph. Suec.
80. *Solutio Camphorae spirituoso-aetherea.* Ph. Su. gtt. 20—30.
81. *Solutio Iodeti kalici* Unz. ½—2.
 Rec. Iodeti kalici Drachm. 1. solve in Aquae destillat. Pfd. 1.
82. *Solutio Nitratis argentici* gtt. 1—8.
 Rec. Nitrat. argent. in bacillis Drachm. 1. solve in Aquae destillat. Unc. 1.

Dosis.

83. *Solutio Phosphori aetherea* gtt. 6—10.
Rec. Phosphori gr. 2. solve in Aetheris Drachm. 3. Aetherol. Menthae piper. Drachm. 1. Dr. ad vitrum, epistomio vitreo clausum.

84. *Solutio Salis ammoniaci* . . . . Unz. 1—1.
Rec. Salis ammoniac. Drachm. 2. Aquae fluvialis Pfd. 1. Aq. Menthae piperitae Unc. ½.

85. *Solutio Sulphatis quinici* . . . . gtt. 30—100.
Rec. Sulphat. quinici Scrup. 1. solve in Aquae destillatae Unc. 1. adde Acidi sulphurici dilut. gtt. 20.

86. *Solutio Superiodeti kalici* . . . . . . Scr. 2 — Unz. 1.
Rec. Solution. Iodeti kalici Pfd. 1. Iodi gr. 5.

87. *Species ad Cataplasmata.*
Rec. Farinae secalinae, Far. seminum Lini aa part. aequal.

88. *Species ad Infusum pectorale.*
Rec. Florum Sambuci Unc. 1. Rad. Glycyrrhizae Unc. 1. Lichenis Caragheen Drachm. 1½. Seminum Foeniculi Unc. ½. Incisa et contusa commisceantur.

89. *Species resolventes.*
Rec. Florum Chamomillae, Fl. Sambuci, Herbae Menthae piperit. aa.

90. *Spiritus frumenti camphoratus.*
Rec. Camphorae pulveratae Drachm. 6. Spiritus frumenti Pfd. 1.

91. *Spiritus frumenti camphoratus compositus.*
Rec. Spirit. frumenti camphorat. Unc. 4. Ammoniaci caustici Unc. 1.

92. *Syrupus Acidi sulphurici.* Ph. Suec. Drachm. 1—2.

93. *Tinctura Absynthii composita* . . . . . Drachm. 1—4.
Rec. Extract. Absynthii spirituos. Unc. ½. Spiritus diluti Pfd. 1. Solutioni adde Tinctur. Calami.

94. *Tinctura amara* . . . . Drachm. 2—4
Rec. Rad. Calami incis. Unc. 1½. Trifolii aquatici fol. Unc. 1. Camphorae Drachm. ½. Spiritus frumenti Pfd. 6. Digere per quatuor dies. Cola.

95. *Tinctura Cascarillae* . . . . Drachm. 1—2.
Rec. Extracti Cascarillae spirituos. Unc. ½. solve in Spiritus diluti Pfd. 1.

96. *Unguentum ad Scabiem.*
Rec. Sulphuris sublimati Unc. 1. Saponis viridis Unc. 3. Aquae fluvialis fervidae q. s. ut fiat Unguentum molle.

97. *Unguentum Iodeti hydrargyrosi.*
Rec. Iodeti hydrargyros. Drachm. 1. Cerae flavae Drachm. 2. Axungiae Drachm. 6. Cera et Axungia simul liquantur, additur Iodetum hydrargyrosum.

98. *Unguentum iodicum.*
Rec. Iodi Drachm. ½. Iodeti kalici Drachm. 1. Spiritus concentrati Drachm. 1. Simul tritis adde Axungiae Drachm. 13. Cerae flavae Drachm. 6.

99. *Unguentum picis.*
Rec. Picis liquidae, Axungiae aa partes aequal.

100. *Unguentum Saturninum.*
Rec. Cerati flavi Unc. 10. Olei Olivar. Unc. 3. Cerato liquefacto, postquam additum est oleum sub con-

Dosis.

Unus agitatione immiscentur: Solutionis subacetatis plumbici Unc. 4.

101. *Unguentum stibiatum.*

Rec. Tartrat. stibico-kalici Drachm. 1. Axungiae Unc. $\frac{1}{2}$.

102. *Unguentum Terebinthinae resinorum.* Ph. Suec.

Stockholm, den 29. Mai 1848.

Ueber Asparagin, von V. Dessaignes u. J. Chautard.

Die Verff. machen eine Untersuchung über Asparagin bekannt, woraus zunächst hervorgeht, dass ihnen die von Piria über denselben Gegenstand 2 Monate früher erschienene nicht bekannt zu sein scheint. Sie fanden das Asparagin in jungen Schössen der Erbsen, Bohnen, Linsen, Schminkbohnen, die in einem Keller ausgesäet waren. (Piria zeigte [s. dies. Jahrg. S. 161], dass die am Tageslichte gekeimten Wicken ebenso gut wie die im Dunklen gezogenen bis zur Blüthezeit Asparagin enthalten. D. Red.). Aus neun Litern des Saftes von Erbsenschösslingen wurden 83 Grm. Asparagin gewonnen. Die Resultate der Analyse stimmen mit den vorhandenen überein. 1,35 Liter Saft der Schminkbohnenschösslinge enthielten 7,4 Grm. Asparagin. Wickenstengel, die man auf feucht erhaltenem Hanfe im Dunklen gezogen hatte, enthielten ebenso viel wie im Dunklen in Erde gezogene, in 3 Liter Saft ungefähr 27 Grm. Asparagin. Bei den in Hanf gezogenen konnte man die Wurzeln leicht von den Stengeln und noch daran haftenden Cotyledonen trennen, man fand den Saft der Wurzeln ebenso reichhaltig an Asparagin, wie den der Stengel, dagegen konnte man diese Substanz in den Cotyledonen nicht mehr nachweisen.

In den Schüssen, welche aus Georginenknollen in einem Keller ausgelaufen waren, und ebenso in den Knollen selbst fand man gleichfalls Asparagin, als der ausgepresste und durch Abseihen vom Inulin getrennte Saft eingedampft wurde. Die heisse Lösung des Asparagins löst das Silberoxyd leicht auf. Die über Schwefelsäure im Dunklen abgedunstete farblose Lösung lieferte schwarze, im durchfallendem Lichte gelbbraune Krystallgruppen. Sie hinterliessen, im leeren Raume getrocknet, 48,94 p. c. Silber. Die Formel $C_8H_7N_2O_6 + AgO$ erfordert 48,53 p. c. (Nach Piria löst Asparagin auch Kupferoxyd auf, treibt aus essigsaurem die Säure aus und bildet ein Kupfersalz von derselben Formel; man vergl. damit das Folgende.)

Bei Siedehitze treibt das Asparagin aus essigsaurem Bleioxyd die Essigsäure aus, doch geht dieses nur sehr langsam von Statten. Man erhielt beim Eindampfen eine gummiartige Masse. Zinkoxyd löst sich leicht in einer siedend heissen Auflösung von Asparagin auf. Man erhielt beim Abdunsten weisse blättrige Krystalle, die bei 100° viel Wasser verloren und trocken 25,17 p. c. Zinkoxyd enthielten. Die Formel $C_8H_7N_2O_6 + ZnO$ erfordert 24,77 p. c.

Ueber das Verhalten des Asparagins zu Säuren bemerken die Verff., dass sich das Asparagin in einem Aeq. Schwefelsäure, die mit Wasser verdünnt war, löste, worauf beim Abdampfen zuerst freies Asparagin krystallisirte und dann eine feste nicht krystallinische Masse hinterblieb. Die Verff. haben den Vorgang bei der Behandlung mit Salzsäure nicht weiter untersucht, sie erhielten eine gummiartige Masse, worin sie Spuren von Salmiak fanden. (Piria hat bereits gezeigt, dass sich hierbei salzsäurehaltige Asparaginsäure und Salmiak bilden.)

Von besonderem Interesse sind die folgenden Angaben der Verfasser: Trotz der neutralen Reaction des Asparagins verhält es sich zwar zu einigen Basen wie eine schwache Säure. Hiermit verhält es sich aber gerade so wie mit einigen anderen organischen Stoffen, die darum dennoch keine Säuren sind, namentlich wie mit Leimzucker, Harnstoff etc., die sich mit Basen, Säuren und Salzen verbinden. So erhielt man beim Abdampfen einer Lösung von 1 Aeq. $C_8 H_8 N_2 O_6$ auf 2 Aeq. salpetersauren Silbers ein krysallisirtes Salz, das, bei 100° getrocknet, 45,78 u. 45,71 p. c. Silber hinterliess. Es konnte ohne Aenderung der Form umkrystallisirt werden. Der Silbergehalt entspricht der Formel: $C_8 H_8 N_2 O_6 + 2 (N O_5, AgO)$. Bei Anwendung von salpetersaurem Bleioxyd statt des Silbersalzes hinterblieb eine gummiartige Masse.

Unter verschiedenen Pflanzen, die zugleich mit den obenerwähnten im Keller und in einerlei Erde gesäet waren, die merklich salpetersaure Salze, namentlich salpetersauren Kalk enthielt, fand man in Kürbispflanzen, Buchweizen u. Hafer kein Asparagin, aber salpetersaures Kali. In den Schnittbohnenschösslingen, welche wenig Asparagin in ihrem Safte enthielten, fand man Salpeter. Auch in Kartoffelschösslingen fand man Salpeter und kein Asparagin und umgekehrt in den Pflanzen, welche Asparagin lieferten, keinen Salpeter. Die Verff. bemerken an diesem Orte, dass sich in faulendem Safte ausgepresster Linsen Krystalle von phosphorsaurer Ammoniaktalkerde fanden.

Quecksilberoxyd löst sich in einer warmen Asparaginlösung leicht auf. Die Lösung ist farblos. Wenn sie concentrirt ist, so erzeugt Wasser darin einen weissen Niederschlag. Sie trocknet zu einer gummiartigen Masse ein, die bei 100° eine graue Farbe annimmt und sich aufbläht. Was aus der organischen Substanz hierbei geworden ist, haben die Verff. nicht untersucht; die graue Farbe rührte von reducirtem Quecksilber her.

Endlich wird noch eine krystallisirte Verbindung des Asparagins mit Oxalsäure beschrieben, die entstehen soll, wenn man Oxalsäure in dem Verhältnisse von 1 At. $C_2 O_3$ auf 1 At. $C_8 H_8 N_2 O_6$ nimmt und beide Substanzen in Wasser löst. Beim Abdunsten bildeten sich zweierlei Krystalle: auf dem Boden des Gefässes setzten sich Asparaginkrystalle ab, am Rande dagegen sehr kleinkrystallinische weisse Krystallmassen. Diese letzteren Krystalle wurden mittels Kreide zerlegt. Man erhielt beim Abdampfen eine Quantität Asparagin, welche

ebenso gross war, wie die frei auskrystallisirte, wonach die oxalsaure Verbindung $C_4 H_5 O_8 + C_8 H_8 N O_6$ sein soll. Nach 24stündigem Aufbewahren im leeren Raume über Schwefelsäure hatten sie 3 Aeq. Wasser verloren, wonach ihnen die Formel $C_2 H O_4 + C_4 H_4 N O_3$ zukommen würde. Eine Bestimmung des Oxalsäuregehaltes in diesem Salze spricht für diese Zusammensetzung. Dieser Verbindung zufolge müsste die Formel des Asparagins halbirt werden.

Krystallisirtes Asparagin	$C_4 H_4 NO_3 + HO$
Bei 100° getrocknetes	$C_4 H_4 NO_3$
Asparaginkali	$C_4 H_4 NO_3 + C_4 H_3 NO_2 + KO$
Asparaginkupferoxyd	$C_4 H_4 NO_3 + C_4 H_3 NO_2 + CuO$
Asparaginsilberoxyd	$C_4 H_4 NO_3 + C_4 H_3 NO_2 + AgO$
Asparaginzinkoxyd	$C_4 H_4 NO_3 + C_4 H_3 NO_2 + ZnO$
Salpeters. Silberasparagin	$C_4 H_4 NO_3 + NO_5 + AgO$
Oxalsaures Asparagin	$C_4 H_4 NO_3 + C_2 HO_4$.

Die Verff. geben dann schlüsslich noch an, dass Chlor auch im zerstreuten Lichte das Asparagin leicht zersetze. Bleisuperoxyd treibe Ammoniak aus, ohne dass sich Asparaginsäure bilde. (*Journ. de Pharm. et de Chim.* 3. *Sér. T. XIII. p.* 245—251.)

Ueber einen Chabasit von Annerod, von H. Engelhardt.

In den Blasenräumen der unteren Massen des Basaltes von Annerod bei Giessen finden sich in kleinen wohl ausgebildeten Krystallen: Harmotom, Kalkspath, Chabasit und Forgasit. Der Chabasit zeigt hier keine Zwillingsbildungen, die dagegen in den oberen schon verwitterten Massen, wo auch grössere Chabasit-Krystalle vorkommen, gefunden werden. Die Krystalle sind theils durchsichtig, theils blos durchscheinend, farblos ins Gelbliche, und zeigen keine Spur von Verwitterung und fremden Einschüssen. Dieser Chabasit verliert, bis 100° erhitzt, als Mittel aus 5 Versuchen 4,742 p. c. Wasser (= 1 Atom, woraus sich 3,508 p. c. berechnen) und von hieran bis zum starken Glühen noch 5 Atom; die gefundenen Resultate mit der Rechnung verglichen, ergeben nämlich für den bei 100° getrockneten Chabasit von Annerod die Zahlen:

		Atomgew.	Sauerstoffquantität.		
Kieselsäure	48,313	46,221	25,086	25,086	8
Thonerde	19,469	51,432	9,085	9,127	3
Eisenoxyd	0,140	80,000	0.042		
Kalkerde	11,005	28,000	3,144	3.442	1
Bittererde	0,256	20,651	0,099		
Kali	1,170	47,115	0,199		
Wasser	19,648	9,000	17,465	17,465	5
	100,000.				

und die Formel: $MO, Si O_2 + M_2 O_3, 3 Si O_2 + 5 HO$. Die Menge

der 1 Aequivalent Sauerstoff enthaltenden Basen und des Wassers ist zu gross, und bei einer Vergleichung mit Analysen der Chabasite anderer Fundorte der Kieselsäuregehalt zu klein ausgefallen; es ist jedoch das gefundene relative Verhältniss von Thonerde und Kieselsäure der Formel viel entsprechender. Erstere Abweichung rührt höchst wahrscheinlich von einer geringen Beimengung eines fremdartigen Fossils her. Die Formel des lufttrocknen oder über Schwefelsäure getrockneten Minerals ist $MO, SiO_2 + M_2O_3, 3 SiO_2 + 6 HO$. Der nun bis zur dunklen Rothglühhitze erhitzte Chabasit scheint 1 At. Wasser zurückzuhalten, denn es verlor der bei 100° getrocknete bei diesen Temperatur noch 13,86 p. c. Wasser. (Die Formel des bei 100° getrockneten $CaO, SiO_2 + Al_2O_3, 3 SiO_2 + 5 HO$ liefert für einen berechneten Verlust von 4 At. 14,539 p. c.) und es ist demnach die Formel des bei dunkler Rothglühhitze behandelten Minerals $MO, SiO_2 + M_2O_3, 3 SiO_2 + HO$. Dieses letzte At. Wasser entweicht erst bei starker Rothglühhitze. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV. S. 370—375.*)

Ueber die Entfärbung des Weins durch Chinarinde, von Soubeiran.

Henry der Aeltere hat im Jahre 1825 eine Abhandlung über die Wirkung der Chinarinde und des Chinins auf Weine geliefert und darin gezeigt, dass beide in weissen Weinen fast gar keine Veränderungen, in rothen gerbstoffreicheren dagegen eine merkliche Reaction hervorbringen. Zugleich fand er, dass ein Theil des Chinins durch den Gerbstoff gefällt wurde, weshalb er die Entfärbung der rothen Weine durch Chinarinde als Folge dieser Fällung betrachtete. Mit Recht hat er zur Bereitung der Chinaweine den Burgunder empfohlen.

Was die Entfärbung der Weine durch Chinarinde anbetrifft, so hat Henry darüber keinen Versuch angestellt, sondern aus dem Verhalten der Chinin- und Cinchoninsalze zum Weine geschlossen, dass sie von ihrem Gehalte an diesen Basen herrühre. Die folgenden Versuche zeigen nun, dass die Entfärbung des Rothweins durch Chinarinde eine andere Ursache, als die der Fällung des Chinins durch den Gerbstoff, den er enthält, hat.

Man bereitete eine Chinatinctur aus 1 Kilogrm. grauer Chinarinde und 2 Kilogrm. Weingeist von 56 C. Sie wurde nun in dem Verhältnisse des Chinaweins mit Narbonner Wein gemischt. Die Flüssigkeit trübte sich sogleich, der Wein entfärbte sich theilweise und im Niederschlage fand sich eine Quantität Cinchonin, aber diese Entfärbung durch das Cinchonin war viel schwächer wie in dem gewöhnlichen Chinaweine.

Bei einem zweiten Versuche liess man 1 Kilogrm. grauer China und 2 Kilogrm. Alkohol von 56 C. 14 Tage lang maceriren. Hierauf liess man die Tinctur abfliessen und goss nun auf den Rinden-

rückstand in kleinen Portionen Narbonnerwein bis zu 12 Liter. Die zuerst abgelaufene Weingeisttinctur wurde beim Hinzukommen der weinigen Flüssigkeit trübe. Als die Flüssigkeit filtrirt war, erschien sie viel weniger gefärbt als die des vorigen Versuchs. In dem abfiltrirten Niederschlage fand sich Cinchonin. Es geht hieraus hervor, dass das Cinchonin und Chinin, was man im ersten Versuche aus der Rinde erst für sich ausgezogen hatte, nicht so viel entfärbende Kraft hatte, wie die Rinde selbst.

In einem dritten Versuche nahm man 1 Kilogrm. Pulver von grauer Chinarinde, vertheilte sie in 2 Kilogrm. Narbonnerwein (er enthielt in 1 Liter 2 Grm. Weinstein) und brachte das Ganze nach 24 Stunden in einen Verdrängungsapparat. In dem abgeflossenen Weine hatte sich der Weinstein vermindert. Seine Menge betrug 0,41 auf 1000 Grm. Flüssigkeit. Es ist demnach durch die Bestandtheile der Chinarinde der grösste Theil des Weinsteins aus dem Weine entfernt.

Ein vierter Versuch wurde mit weissem Bordeauxweine angestellt. Derselbe enthält 1,84 Th. Weinstein in 1000 Th. Die erst abgeflossene Menge Wein enthielt auf 1000 Th. nur noch 0,30 Th. Hierauf wurde 1 Kilogrm. Chinarinde gröblich zerstossen und mit Weingeist von 56 C. ausgezogen. Diese Tinctur destillirte man, worauf der Rückstand in 2 Kilogrm. Alkohol von 56 C. wieder aufgelöst wurde. Diese Flüssigkeit enthielt daher den Chinaauszug in solcher Menge Weingeist gelöst, wie sie vom Codex zum Chinawein vorgeschrieben ist. Die eine Hälfte davon wurde mit 6 Liter rothem, die andere mit 6 Liter weissem Weine gemischt. Beide Flüssigkeiten trübten sich und die Niederschläge enthielten Cinchonin. Man muss daher schliessen, dass der in seinem Weingeistgehalte erhöhte Wein, der zur Bereitung des Chinaweins dient, kein hinreichend starkes Lösungsmittel für die Basen der Chinarinden ist, um ihre Verbindung mit den färbenden Stoffen zu verhindern, so wie auch, dass der vorgeschriebene Wein die Alkaloide aus der Rinde nur unvollständig auszieht.

Ein fünfter Versuch hatte den Zweck, den Einfluss mit Alkohol erschöpfter Rinde auf Weine zu ermitteln. Man trocknete das vom vorigen Versuche hinterbliebene Pulver und behandelte es mit Rothwein, der dadurch etwas entfärbt und in seinem Weinsteingehalte vermindert wurde.

Es ergiebt sich nun aus den angeführten Versuchen: 1) Dass die Chinaalkaloide nur theilweise durch den Gerbstoff der Weine gefällt werden, was eine Entfärbung zur Folge hat; 2) dass man weisse Weine und rothen Burgunder den Weinen des südlichen Frankreichs zur Bereitung des Chinaweins vorzuziehen hat, wie schon Henry vorschrieb; 3) dass die Entfärbung zum Theil auch von der Faser der Chinarinde herrührt, denn man hat hier Pflanzenfaser, Weinstein als Beizmittel und Farbstoff zusammen, um den Farbstoff auf der Faser zu befestigen; 4) dass weisser Wein sich anders verhält wie rother; 5) dass bei der vom Codex zur Bereitung

des Chinaweins gegebenen Vorschrift 1 Th. Rinde, 2 Th. Alkohol von 56 C., 12 Th. Wein, immer ein Theil der Alkaloide verloren geht, indem er nicht von der Flüssigkeit aufgelöst werden kann. (*Journ. de Pharm. et de Chim.* 3. *Sér. T. XXIII. p.* 343 – 345.)

Kleinere Mittheilungen.

Ueber die Beständigkeit der ätherschwefelsauren Salze, von R. F. Marchand. Von mehreren ätherschwefelsauren Salzen, die 12 Jahre lang aufbewahrt waren, erhielt sich das Kali-, Natron-, Ammoniumoxyd- und Lithionsalz ganz unzersetzt so, dass seine Lösung in Wasser weder sauer noch auf Schwefelsäure reagirte. Von den Salzen der alkalischen Erden war nur das Talkerdesalz unverändert geblieben, von den Metalloxydsalzen das des Kupferoxyds, Nickel-, Kobaltoxyds und Zinkoxyds. Das Strontiansalz war ganz zersetzt. Später zersetzte sich auch das Barytsalz. Dieses zersetzt sich auch beim Kochen seiner Lösung, es setzt sich schwefelsaurer Baryt ab, während die Flüssigkeit sauer wird. Neutralisirt man sie von Neuem und kocht wieder, so erreicht man endlich einen Punct, wo man das Salz nicht mehr durch Kochen zerlegen kann. Unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, gab das Salz 60,1 p. c. schwefelsauren Baryt. Die Rechnung erfordert für ätherschwefelsauren Baryt 60,07 p. c.

Aetherschwefelsaurer Kalk war nach jenem Zeitraume zum Theil zersetzt. Er hält sich am besten, wenn er frei von anhängender Feuchtigkeit aufbewahrt wird. Aetherschwefelsaure Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxydul, Uranoxyd, Bleioxyd, Silberoxyd hatten sich völlig zersetzt. (*Journ. f. pr. Chem. Bd.* 44. *S.* 122 – 124.)

Verbesserung der Fuchs'schen Weingeistlampe, nach Keller. Der Verfasser, Apotheker zu Dillingen, macht darauf aufmerksam, dass die Explosionen, welche bekanntlich bei vielen Weingeistlampen leicht eintreten, durch sehr einfache Vorrichtung der Lampen vermieden werden können. In der That wäre es wohl an der Zeit, die Verfertiger solcher Lampen allgemeiner darauf aufmerksam zu machen, dergleichen Verbesserungen einzuführen, da noch meistens die Lampen so eingerichtet werden, dass beim Sinken des Niveaus das sich über demselben bildende explosive Gemenge von Luft und Weingeistdampf an der Flamme entzünden kann. Man braucht z. B. nur das Rohr, was den Weingeist zum Dochtcylinder führt, mit einem kleinen Bogen nach unten zu versehen, in dem sich die letzten Reste Weingeist sammeln können, um die Verbreitung der Flamme nach rückwärts zu hindern. (*Jahrb. d. pr. Pharm. Bd. VI. S.* 95.)

Bernsteinsäuregehalt der am Ostseestrande des Samlandes aufgefundenen Theile von fossilen Coniferen, nach G. Reich. G. Reich zu Königsberg hat 14 verschiedene Stücke von fossilen Hölzern, mehrere dergleichen Zapfen und Braunkohlen, die an verschiedenen Orten des Samlandes aufgefunden waren, auf Bernstein untersucht. Das Material wurde der trocknen Destillation unterworfen, wobei sich im Retortenhalse ein krystallinisches Sublimat, das durch das zugleich mit übergehende Oel gefärbt war, ansetzte. Es wurde in Wasser gelöst, mit Thierkohle behandelt und in solcher Lösung mit Reagentien geprüft. Mit wässrigem kaust. Kali gekochtes Material tritt an die Flüssigkeit eine Substanz ab, welche nach Neutralisation des Kaliüberschusses mittels Essigsäure und Entfärbung

durch Kohle sich gegen diese Reagentien ebenso wie das eben genannte Sublimat verhielt. Die Reactionen stimmen für Bernsteinsäure. Aus diesen Versuchen schliesst der Verf., dass diese bernsteinhaltigen Hölzer, Coniferen und Braunkohlen beweisgebend seien für die Annahme, dass die am Strande des Samlandes aufgefundenen fossilen Hölzer der Bernsteinflora angehören, und dass der Bernstein das Harz einer vorweltlichen Coniferengattung sei. (*Arch. d. Pharm.* 2. *R. Bd. LIV, S.* 155—160.)

Verbesserung in der Bereitung der Weizenstärke, nach Thomas. Zum Einweichen des Weizens wendet man ein starkes mit Bleiblech ausgelegtes Fass an und füllt es zu ¾ mit Weizen, der mit so viel Wasser übergossen wird, dass er gerade feucht erscheint. Das Fass wird mit einem luftdicht anpassenden Deckel verschlossen und nun mittels einer Druckpumpe Luft hineingepresst, was am besten mittels des von Desoszze construirten Apparates zum Probiren der Champagnerflaschen geschieht. Man comprimirt die Luft bis zu einem Druck von 15—20 Atmosphären, wenn der Inhalt höchstens eine Temperatur von 50° hat. Der Weizen quillt nach 4—5 Stunden so weit auf, dass er sich mittels Holzwalzen leicht zu einem gleichartigen Brei verarbeiten lässt, worauf dieser im Knetapparate u. s. w. wie gewöhnlich behandelt wird. (Aus dem *Bullet. de la Societ. d'Encouragement.* 1846. *Jahrb. f. pr. Pharm. Bd. XVI. S.* 114.)

Ueber ägyptische Farben, Vergoldung, Metalle etc., von Landerer. Von bemalten Mumien abgenommene Farben erwiesen sich unorganischen Ursprungs. Sie waren mittels einer Gypslage auf Holz aufgetragen. Rothe Farben bestanden in Mennige oder Zinnober. Weisse enthielten: Bleioxyd, andere thonhaltigen Kalk und Gyps; blaue: Kupferoxyd mit Gyps oder feingeriebenen *Lapis Lazuli.* Vergoldungen bestanden in aufgeklebten Goldblättern. Unter den in Aegypten selte-ner als bei den Griechen aufgefundenen Metallgeräthen bestand ein Knaube aus Kupfer, Zinn, Zink. Eine merkwürdige ägyptische Reliquie bildet ein aus gebranntem Thon bestehendes Gefäss, worin sich ein Harzgemisch fand, das deutliche Ueberreste eines leinenen Bandes enthielt. Das Harz soll Myrrhe, Mastix, Copal u. Bdellium enthalten und dasselbe sein, mit welchem die Bänder getränkt wurden, womit man die Mumien nach dem Einbalsimiren umwickelte. Das Einbalsamiren soll nach einer in einem Mumienkasten aufgefundenen auf Papyrus geschriebenen Urkunde auf folgende Art geschehen sein. Nach Oeffnung des Schädels und Leibes wurden Gehirn und Eingeweide herausgenommen und die Cadaver hierauf in eigenen Oefen bis zur Verkohlung getrocknet. Man brachte hierauf die zum Einbalsamiren dienenden Harze in die Oeffnungen und zündete sie an. Hierauf wurden die Hautdecken zusammengenäht und mit den in geschmolzenes Harz getauchten Bändern umgeben. Die Mumienkästen wurden durch Ueberziehen mit Gyps vor Luftzutritt geschützt. (*Arch. d. Pharm.* 2. *R. Bd. LIV. S.* 172.)

Ueber den weissen Ueberzug der Früchte, von Braconnot. Der Ueberzug der Früchte ist nach Braconnot weder Wachs noch ein Fett, wofür man ihn bis jetzt meistens hält. Die Entfernung dieses Reifes, der aus einem eigenthümlichen Harze zu bestehen scheint, beschleunigt die Zersetzung der Früchte vor der Reife. Dieses Harz löst sich in Oelen, Aether, Weingeist und mit rother Farbe in Schwefelsäure. Es entwickelt beim Erhitzen die Producte anderer Harze und hinterlässt dabei Kohle. (*Univ.* 1847. *No.* 39. — *Arch. d. Ph.* 2. *R. Bd. LIV. S.* 188.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld in Leipzig.



9. August 1848. № 35.

Redaction: Dr. W. Knop.

Ueber die Polythionsäuren, von Fr. Kessler.

Unter der Benennung Polythionsäuren begreift der Verf. die Trithion-, Tetrathion- und Pentathionsäure, über welche derselbe eine ausführlichere Untersuchung angestellt hat. Bei einem Rückblicke auf die Literatur der Säuren des Schwefels sind die von Plessy als bestimmte Oxydationsstufen angenommenen Verbindungen $S_{[illegible]} O_{[illegible]}$ und $S_{[illegible]} O_{[illegible]}$ zu erwähnen, wobei wir indessen zugleich auf die (Centralbl. 1848. S. 358) wiedergegebene Abhandlung von Fordos u. Gélis verweisen, in welcher diese Chemiker zeigen, dass sie nicht existiren, und Plessy durch einen Irrthum zur Annahme dieser Säuren bestimmt wurde.

I. Darstellung der Trithionsäure und ihrer Salze. Die Trithionsäure erhält man in Wasser gelöst, wenn man die Lösung des trithionsauren Kali's mit kieselfluorwasserstoffsaurem Kali zerlegt. Sie wird äusserst leicht zersetzt, und es gelang selbst bei Eiskälte nicht, die Säure, ohne Zersetzung in schweflige Säure und Schwefelsäure zu concentriren.

Das trithionsaure Kali erhält man leicht, indem man entweder nach Plessy schweflige Säure in die Lösung von dithionigsaurem Kali, oder nach Langlois in die von Schwefelkalium einleitet. Hierbei bildet sich zuerst dithionigsaures Kali, und aus diesem weiter das trithionsaure.

Trithionsaures Natron versuchte der Verf. vergebens, wie Plessy und Langlois, darzustellen. Das vom Verf. angewandte Verfahren bestand darin, dass trithionsaures Kali und weinsaures Natron

in möglichst wenig Wasser gelöst, und diese Lösung rasch auf 0° abgekühlt wurde. Die vom Weinstein abgesonderte Flüssigkeit wurde über Schwefelsäure im Vacuum bei niedriger Temperatur abgedampft. Als sie zur Hälfte eingeengt war, entwickelte sich schweflige Säure. Man erhielt schwefelsaures und dithionigsaures Natron, ohne irgend andere Producte, namentlich schied sich kein freier Schwefel aus. Hier muss daher eine Zersetzung nach folgender Gleichung statt gefunden haben: 3 (NaO, S_3 O_5) = 4 S O_2 + NaO, SO_3 + 2 (Na O, S_2 O_2).

Trithionsaurer Baryt wird in glänzenden Blättchen erhalten, wenn die wässrige Trithionsäure mit kohlensaurem Baryt gesättigt und die Lösung mit einem grossen Ueberschusse von absolutem Weingeist vermischt wird. Die Lösung des Salzes in Wasser zersetzt sich sehr bald und scheidet schwefelsauren Baryt aus. Das lufttrockne Salz gab bei der Analyse:

BaO	47,87	1	41,96
S	26,22	3	26,28
O	—	5	21,90
HO	—	2	9,86
			100,00.

Baumann hat (s. Centralbl. 1843. S. 329) angegeben, dass man durch Digeriren von dithionsauren Salzen mit Schwefel trithionsaure erhalte. Man erhält nach ihm diese Salze sehr schnell, wenn man in die Lösung von Schwefelkali, worin man Mangansuperoxyd suspendirt hat, schweflige Säure einleitet. Hierbei soll nach Baumann das Mangansuperoxyd zuerst in dithionsaures Manganoxydul übergehen, welches dann durch das mehrfach Schwefelkalium in Schwefelmangan, dithionsaures Kali und Schwefel zerlegt werde, wobei sich die beiden letzten Körper im Entstehungsmomente vereinigen und trithionsaures Kali bilden sollen. Da aber Langlois gezeigt hat, dass aus schwefliger Säure und Schwefelkalium sehr leicht trithionsaures Kali dargestellt werden kann, so hält der Verf. das Mangansuperoxyd bei dem Versuche Baumann's für ganz und gar indifferent, es hat demnach dabei auch die Zwischenbildung von dithionsaurem Kali wohl nicht stattgefunden. Baumann hat nun den Versuch, Schwefel mit dithionsauren Salzen zu digeriren, nicht mit reinen Salzen, sondern mit solchen, die noch freies kohlensaures oder ätzendes Alkali enthielten, angestellt, wobei durch die Einwirkung des Alkali's auf den Schwefel leicht Täuschungen entstehen mussten, wennschon ein solcher Ueberschuss nicht zur Bildung von Trithionsäure beitragen konnte, da trithionsaures Kali durch einen Ueberschuss von Alkali umgekehrt in dithionigsaures verwandelt wird. Nach des Verf. Versuchen bildet sich auf diesem Wege überhaupt keine Trithionsäure. Denn als Auflösungen reiner und zuvor krystallisirter dithionsaurer Salze von Kali, Natron und Baryt mit fein zertheiltem Schwefel (Schwefelmilch) bei verschiedenen Temperaturen von 30—100° und in Lösungen von verschiedenen Concentra-

tionen behandelt wurden, konnte niemals eine Spur von Trithionsäure, durch Silbersalze und Cyanquecksilber, oder eines ihrer Zersetzungsproducte, als schweflige Säure und Schwefelsäure entdeckt werden.

II. Darstellung der Tetrathionsäure und ihrer Salze. Der Verf. hat eine leichter ausführbare Methode der Darstellung der Tetrathionsäure aufgefunden, als die bisher befolgten. Fordos und Gélis haben die Tetrathionsäure zuerst durch Behandeln von dithionigsaurem Baryt mit Iod dargestellt, wobei das gebildete Iodbarium mittels Alkohol ausgezogen wurde. Dieses Verfahren ist nach dem Verf. unzweckmässig, denn der im Alkohol ungelöste Rückstand löst sich in Wasser mit Hinterlassung bedeutender Mengen von Schwefel und schwefelsaurem Baryt, und in der Lösung ist dann, wie Plessy zuerst gezeigt hat, auch noch trithionsaurer Baryt aufgelöst. Die Tetrathionsäure ist, wie ebenfalls Plessy zeigte, im freien Zustande beständiger als bei Gegenwart von starken Basen (umgekehrt wie dithionige Säure), wo sie sehr leicht in trithionsaure Salze unter Abgabe von Schwefel übergeht.

Dieses Verhalten benutzt der Verf. zur Darstellung der Tetrathionsäure, deren Beständigkeit im isolirten Zustande auch bei Gegenwart von schwachen Basen nur wenig beeinträchtigt wird. Der Ausgangspunct ist das dithionigsaure Bleioxyd, dessen Ueberführung in tetrathionsaures schon von Fordos und Gélis angegeben, aber nicht weiter berücksichtigt wurde. Man stellt zuerst dithionigsaures Bleioxyd dar, indem man zwei Theile unterschwefligsaures Natron in warmem Wasser löst und diese Lösung in eine gleichfalls warme verdünnte Lösung von drei Theilen essigsauren Bleioxyds einfliessen lässt. Den mit viel warmem Wasser ausgewaschenen Niederschlag vermischt man feucht mit einem Theile Iod und rührt die Masse häufig um. Nach einigen Tagen ist Alles in Iodblei und eine Lösung von tetrathionsaurem Bleioxyd verwandelt, die von trithionsaurem Bleioxyd ganz frei ist. Hierauf entfernt man das Blei durch Schwefelsäure, einen etwaigen geringen Ueberschuss der letzteren wiederum durch kohlensauren Baryt und dampft die Lösung der Tetrathionsäure ein. Sie kann sehr stark, ohne zersetzt zu werden, concentrirt werden.

Schwefelwasserstoff darf in diesem Falle nicht zur Abscheidung des Blei's angewandt werden, weil das entstehende Schwefelblei aus der Tetrathionsäure schweflige Säure entwickelt; man erhält dann eine mit Pentathionsäure verunreinigte Tetrathionsäure.

Tetrathionsaures Kali. Zu einer concentrirten Auflösung von dithionigsaurem Kali, das kein freies Kali enthalten darf, setzt man Iod, bis bei fernerem Zusatze die rothbraune Färbung nicht mehr verschwindet. Verhütet man durch sehr langsames Hinzusetzen eine merkliche Erwärmung der Flüssigkeit, so wird ein nur sehr geringer Theil des tetrathionsauren Salzes in trithionsaures und Schwefel zerlegt. Das tetrathionsaure Kali schlägt sich während der Bereitung fast vollständig nieder, während das Iodkalium in Lösung

bleibt. Das Salz zieht man zuerst mit absolutem Weingeist aus und löst es dann in warmem Wasser, worauf die vom Schwefel abfiltrirte Lösung mit so viel Weingeist versetzt wird, dass der bei jedesmaligem Zusatze erscheinende Niederschlag sich langsam wieder löst. Beim Erkalten krystallisirt das tetrathionsaure Kali in grossen Krystallen aus, das zugleich entstandene trithionsaure bleibt in Auflösung und kann durch grösseren Zusatz von Weingeist oder Aether, oder durch Eindampfen erhalten werden. Aus einer Lösung von essigsaurem Kali in Weingeist schlägt freie Tetrathionsäure, in hinreichender Menge angewandt, tetrathionsaures Kali als feinkörnigen Niederschlag nieder. Das tetrathionsaure Kali kann man als feines Pulver im getrockneten Zustande aufbewahren, grössere Krystalle schliessen von der Lösung des Salzes etwas ein, und diese zerlegt sich nach einigen Wochen in Schwefel und trithionsaures Kali.

Tetrathionsaures Natron wird wie das Kalisalz erhalten, doch muss man zu seiner Fällung aus der wässrigen Lösung viel grössere Mengen Alkohol anwenden. Es wurde einmal erhalten, als zu der Lösung von dithionigsaurem Natron so lange neutrales Kupferchlorid tropfenweise hinzugesetzt wurde, bis sich das Kupferchlorür vollständig ausgeschieden und die Lösung eine schwach bläuliche Färbung erhalten hatte. Das Salz schmilzt bei gelindem Erwärmen in seinem Krystallwasser unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von schwefliger Säure. Sättigt man Tetrathionsäure mit kohlensaurem Natron, oder zersetzt man tetrathionsaures Bleioxyd mit schwefelsaurem Natron, so erhält man beim Abdampfen nur Zersetzungsproducte der Säure: Schwefel, schwefelsaures und dithionsaures Natron.

Tetrathionsauren Baryt kann man durch Zusatz einer äquivalenten Menge von essigsaurem Baryt zu einer Lösung von Tetrathionsäure von bekanntem Schwefelgehalte in grossen tafelförmigen Krystallen erhalten, wenn man das Gemisch der Lösungen beider Salze mit absolutem Weingeiste versetzt.

Tetrathionsauren Strontian erhält man wie das vorige Salz, doch ist es in der mit Weingeist vermischten wässrigen Flüssigkeit leichter löslich als jenes. Man kann es beim Verdunsten seiner Lösungen in dünnen prismatischen Krystallen erhalten, doch wird der grössere Theil des Salzes dabei in Schwefel, schweflige Säure und schwefelsauren Strontian zerlegt. Bei der Analyse dieses Salzes (lufttrocken) erhielt man:

SrO	24,78	1	24,74
S_4O_5	—	1	49,54
HO	—	6	25,72
			100,00.

Tetrathionsaures Bleioxyd setzt beim Abdunsten auch unter der Luftpumpe beständig Krusten ab, die aus Schwefel, schwefelsaurem und dithionigsaurem Bleioxyd bestehen und kann auf diese Weise nicht krystallisirt erhalten werden. Vermischt man aber eine

Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit concentrirter Tetrathionsäure, so kann man es durch Zusatz von Alkohol in glänzenden Blättchen erhalten. Das lufttrockne Salz gab bei der Analyse:

PbO	47,87	1	47,77
S_4O_5	—	1	44,53
HO	—	2	7,70
			100,00.

Tetrathionsaures Nickeloxyd u. Kadmiumoxyd erhält man als zerfliessliche Salze, wenn man die schwefelsauren Salze der Basen mittels tetrathionsauren Bleioxyds zerlegt und die Lösungen im Vacuum eindampft. Ihre Lösungen zersetzen sich, wie die der reinen Säure, nicht so leicht.

Tetrathionsaures Kupferoxyd kann man nicht in fester Form darstellen. Beim Abdampfen der Lösung im Vacuum scheiden sich glänzend braune Schuppen in grosser Menge ab, während in der Lösung nur Schwefelsäure und schwefelsaures Kupferoxyd bleiben.

III. **Darstellung der Pentathionsäure.** Diese Säure wurde im Allgemeinen nach Wackenroder's Verfahren, indessen mit der Abänderung dargestellt, dass man in die ursprüngliche Lösung der schwefligen Säure, nachdem sie mit Schwefelwasserstoff gesättigt war, von Neuem schweflige Säure und dann wieder Schwefelwasserstoff leitete, bis ein bedeutender Schwefelabsatz den Boden des Gefässes bedeckte. Man goss die Flüssigkeit klar ab, sie enthielt etwas Schwefelsäure, die mittels kohlensauren Baryts ausgefällt wurde, wobei mit dem schwefelsauren Baryt auch zugleich der in der Flüssigkeit noch vertheilte Schwefel niederfiel. Die klare Säure konnte im Wasserbade ohne Zersetzung bis zu einem spec. Gew. von 1,25—1,30 concentrirt werden. Die weitere Concentration muss bei gelinder Wärme, zuletzt im Vacuum vorgenommen werden. Man kann sie hier bei 22° bis zu einem spec. Gewicht von 1,6 concentriren.

Trägt man in Wasser, in das man einen starken Strom von Schwefelwasserstoff leitet, langsam dithionigsaures Blei ein, indem man nicht früher eine neue Menge hinzusetzt, bis die vorhergehende ganz schwarz geworden ist, so wird die Flüssigkeit sauer, sie setzt, wie Persoz früher einmal angegeben hat, nur sehr wenig Schwefel ab, und enthält, so weit es sich aus den Eigenschaften der Säure schliessen liess, Pentathionsäure.

Pentathionsäure und Tetrathionsäure entwickeln, wenn man in ihre Lösungen frisch gefälltes Schwefelblei einträgt, sogleich den Geruch nach schwefliger Säure, wobei die Flüssigkeit trübe wird. Dasselbe tritt daher auch ein, wenn man bei der Behandlung von dithionigsaurem Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff das ausgeschiedene Schwefelblei zu lange mit der Mutterlauge in Berührung lässt. Es erklärt dieses Verhalten eine frühere Angabe von Pelouze, die der oben von Persoz gemachten Beobachtung scheinbar widerspricht, indem ersterer angab, dass bei der vermeintlichen Abscheidung der

dithionigen Säure aus ihrem Bleisalze, die Säure sich wie sonst im freiem Zustande freiwillig zersetzt.

Im Uebrigen ist die Entstehungsweise der Pentathionsäure aus dithionigsaurem Blei und die bei der Darstellung nach WACKENRODER genau dieselbe. Die dithionige Säure wird aus ihrem Bleisalze nicht etwa in einer isomeren Modification als Pentathionsäure abgeschieden, sondern sie tritt unverändert aus, zersetzt sich dann wie immer in schweflige Säure und Schwefel, und es erzeugt das hinzutretende Schwefelwasserstoffgas mit dieser schwefligen Säure erst die Pentathionsäure. Das hierbei abgeschiedene Schwefelblei enthält daher auch stets noch Schwefel. Wahrscheinlich eignet sich schwefligsaures Bleioxyd ebenso gut zur Darstellung der Pentathionsäure, wie unterschwefligsaures.

IV. **Verhalten der Pentathionsäure zu Salzbasen.** Der Verf. hat über diesen Gegenstand noch die folgenden Versuche angestellt. Bis zu einem spec. Gew. von 1,32 concentrirte, nach WACKENRODER's Methode dargestellte Pentathionsäure goss man zu einer Auflösung von essigsaurem Kali in 96procentigem Alkohol. Den mit Alkohol gewaschenen Niederschlag löste man in warmem Wasser, filtrirte vom ausgeschiedenen Schwefel, dessen Menge nicht unbedeutend war, ab, und behandelte die Lösung weiter mit Weingeist, wie bei der Darstellung des tetrathionsauren Kali's beschrieben wurde. Das Salz, was sich beim Erkalten der Flüssigkeit ausschied, hatte die Eigenschaften des tetrathionsauren, nicht die des pentathionsauren Kali's. Die folgenden Analysen I—IV. sind von Salz, was nach WACKENRODER's Methode dargestellt wurde, die Analysen V—VII. von Salz, was durch Zerlegen des unterschwefligsauren Bleioxyds mittels Schwefelwasserstoff erhalten war, angestellt. Es wurden gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.		
KO	31,01	—	—	—	30,78	30,91	—	1	31,18
S	—	43,08	43,28	48,05	—	—	43,28	4	42,35
O	—	—	—	—	—	—	—	5	26,47
									100,00.

Man löste ferner gleiche Gewichtstheile der Säure von 1,47 spec. Gew. und krystallisirten essigs. Baryts in Wasser und fällte mit absolutem Weingeist. Das ausgeschiedene Salz wurde in Wasser gelöst, der Schwefel abfiltrirt und die Lösung wiederum durch Alkohol gefällt. Das erhaltene Salz gab, nachdem man es ein Vierteljahr lang aufbewahrt, noch die Reactionen des pentathionsauren Baryts. Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab:

BaO	34,61	2	34,81
S	32,79	9	32,71
O	—	10	18,17
HO	—	7	14,31
			100,00.

Es ergiebt sich aus diesen Zahlen, dass das Salz dasselbe ist, wie das, was von LUDWIG als tetrapentathionsaurer Baryt beschrie-

ben wurde. Der Verf. hält dieses Product indessen nicht für eine bestimmte Verbindung, sondern vielmehr für ein Gemenge jener beiden Componenten.

So viel ergiebt sich aus dem, was bis jetzt über diese Säure bekannt ist, dass freie Säure die Zersetzung der Pentathionsäure, eine Ausscheidung von Schwefel hindert, während freies Alkali dieselbe leicht in Tetrathion- und diese selbst wieder in Trithionsäure verwandelt.

V. Reactionen der Polythionsäuren und ihrer Salze. In einem Gemenge von Trithionsäure und Pentathionsäure exisirt nicht etwa Tetrathionsäure, man erkennt daran vielmehr die Reactionen der beiden Säuren.

Trithionsaures Kali zersetzt sich beim Kochen seiner Lösung in Wasser nach und nach in Schwefel, schweflige Säure und schwefelsaures Kali. Man bemerkt den Geruch der schwefligen Säure früher als die Trübung durch den ausgeschiedenen Schwefel. Bei der isolirten Säure, wenn man z. B. Salzsäure zu der Lösung der Salze setzt, findet diese Zersetzung noch schneller Statt. Schwefelwasserstoff kann man dabei nicht entdecken, dagegen erkennt man denselben mittels Papier, das mit Bleiessig getränkt ist, unter den aufsteigenden Dämpfen, wenn man trocknes Salz mit concentrirter Salzsäure übergiesst.

Tetrathionsaures Kali u. Tetrathionsäure werden durch Kochen ihrer Lösungen nicht zersetzt. Beide unterscheiden sich ferner dadurch von den vorigen Körpern, dass ihre Lösungen nach Zusatz von Salzsäure schon bei gelindem Erwärmen eine nachweisbare Menge von Schwefelwasserstoff entwickeln. Eine mässig concentrirte Pentathionsäure riecht beim Kochen schwach nach Schwefel, bei Zusatz von Salzsäure nach Schwefelwasserstoff. Schweflige Säure entwickeln Tetrathion- u. Pentathionsäure nur dann erst, wenn sie sehr concentrirt sind, oder wenn man ihnen mittels Schwefelsäure Wasser entzieht. Die Kalisalze der Säuren S_3O_5 u. S_4O_5 ertragen 125° Temperatur ohne Zersetzung, bei 130° entwickeln sie Schwefel und schweflige Säure.

Aetzkali verwandelt die freie und gebundene Trithionsäure beim Kochen in dithionigsaures und schwefelsaures Kali. Bei Zusatz von essigsaurem Blei erhält man deshalb nachher keinen Niederschlag von Schwefelblei, was bei gleicher Behandlung der Tetrathion- und Pentathionsäure gebildet wird, indem sich ein Theil ihres Schwefels mit dem Alkali zu Schwefelkalium verbindet.

Schwefelsaures Kupferoxyd im Ueberschusse mit Trithionsäure erhitzt, scheidet sogleich Kupfersulphid ab. Bei den anderen beiden Säuren bildet sich erst bei längerem Kochen ein brauner Niederschlag.

Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt in der Lösung der Trithionsäure sogleich einen schwarzen Niederschlag von Quecksilbersulphür, in der Lösung der beiden anderen Säuren dagegen gelbe Niederschläge, die sich in der Kälte nicht ändern und beim Kochen

nur langsam schwärzen. Diese Niederschläge sind wahrscheinlich Verbindungen von Quecksilbersulphid mit schwefelsaurem Quecksilberoxydul und enthalten bei der Pentathionsäure noch freien Schwefel. Ist der Tetrathion- und Pentathionsäure noch Trithionsäure beigemengt, so fällt der Niederschlag bei den ersten Tropfen des Reagens grau bis schwarz aus.

Quecksilberchlorid giebt mit Trithionsäure schnell einen ganz weissen Niederschlag, mit den anderen beiden Säuren nach und nach etwas gelbliche Niederschläge, welche nichts Anderes als die bekannten Verbindungen von Quecksilberchlorid mit Quecksilbersulphid sind. Die von der Tetrathion- und Pentathionsäure herrührenden Niederschläge enthalten noch Schwefel beigemengt.

Quecksilbercyanid giebt mit den Lösungen aller drei Säuren und in der der trithionsauren Salze gelbe Niederschläge, bewirkt dagegen in der Lösung der tetrathionsauren Salze keine Veränderung, nur erst nach einigen Tagen oder durch Kochen einen schwarzen Niederschlag.

Salpetersaures Silberoxyd fällt Trithionsäure sogleich weiss, die beiden anderen Säuren gelb; alle diese Niederschläge werden bald schwarz.

Ammoniakalisches salpetersaures Silberoxyd oder Quecksilbercyanid, so wie Schwefelwasserstoff, bringen in der Lösung mit Ammoniak übersättigter Trithion- u. Tetrathionsäure keine Veränderung hervor. Versetzt man dagegen Pentathionsäure schnell mit Ammoniak (wobei sich kein Schwefel ausscheidet), so entsteht durch die ammoniakalische Silberlösung schnell eine braune, immer dunkler werdende Färbung, worauf sich Schwefelsilber absetzt, durch ammoniakalisches Quecksilbercyanid nach und nach ein schwarzer Niederschlag von Schwefelquecksilber, und durch Schwefelwasserstoff eine Abscheidung von freiem Schwefel.

VI. Bestimmung des Sauerstoffs in den Polythionsäuren. Die Methode, nach welcher der Verf. die Polythionsäuren analysirte, gründet sich auf die Eigenschaft derselben, von Kupferoxyd-, Silberoxyd- u. Quecksilberoxydsalzen so zerlegt zu werden, dass nur Schwefelsäure und Schwefelmetall, in manchen Fällen auch freier Schwefel, nicht aber schweflige Säure und Unterschwefelsäure als Zersetzungsproducte erscheinen. Bestimmt man daher die in der Lösung enthaltene Menge Schwefelsäure und die im Niederschlage enthaltenen Mengen von Metall und Schwefel einzeln, so hat man zur Berechnung des Schwefels und Sauerstoffs in den Polythionsäuren drei Elemente. Hierbei kann man den Sauerstoff des Metalloxyds ohne Weiteres als zur Oxydation eines Theils der Polythionsäure zu Schwefelsäure verwandt betrachten, während der andere Theil der Polythionsäure sich in Schwefel und Schwefelsäure zerlegte. Man hat daher nur eine dem gefundenen Metall äquivalente Menge Sauerstoff vom Sauerstoff der gefundenen Schwefelsäure abzuziehen, um den Sauerstoff der Polythionsäure zu finden.

Bei Berücksichtigung der Eigenschaften der Schwefelverbindun-

gen der genannten Metalle und des Verhaltens ihrer überschüssig hinzugesetzten Salze zu diesen Schwefelmetallen findet man, dass sich das Cyanquecksilber, welches sich nicht mit Schwefelquecksilber verbindet, allein zu dem vorliegenden Zwecke eignet.

Die Polythionsäuren und ihre Salze zerlegen sich sehr schnell, wenn man ihre Lösungen in kleinen langhalsigen Kolben mit einer hinreichenden Menge Cyanquecksilber kocht. Es entweicht dabei Blausäure; Schwefelcyanwasserstoff wird nicht gebildet. Die dithionigsauren Salze, wenigstens die der Alkalien, werden durch dasselbe Salz nur schwierig und unvollkommen zersetzt. Doch kann man auch die dithionigsauren Salze auf diesem Wege analysiren, wenn man zu der mit Quecksilbercyanid versetzten Lösung dieser Salze Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. in einzelnen Tropfen setzt, und nach jedem Tropfen, der einen gelben Niederschlag erzeugt, so lange kocht, bis derselbe schwarz geworden ist. Die Vollständigkeit der Zersetzung kann nachher leicht durch die Analyse controlirt werden, da die Aeq. vom Schwefelquecksilber und vom schwefelsauren Baryt fast gleich sind (116 u. 116,5). Bei Anwendung von Essigsäure (selbst von einem grossen Ueberschusse derselben) statt Salpetersäure, erhält man nachher etwa 4 p. c. zu viel Schwefelquecksilber und 2 p. c. zu wenig schwefelsauren Baryt.

In dem durch Kochen mit Cyanquecksilber erhaltenen Niederschlage muss das Quecksilber besonders bestimmt werden, weil er sehr oft freien Schwefel enthält. Bei dieser Untersuchung wurde der trockne Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt und sein Gewicht bestimmt. Das Filter mit dem Niederschlage wurde dann mit Salpetersäure gekocht, Salzsäure und nachher noch chlorsaures Kali hinzugesetzt, bis der Schwefel vollkommen gelöst war, und die Schwefelsäure wie gewöhnlich bestimmt. Hieraus wurde der Schwefel berechnet und das Quecksilber durch den Verlust bestimmt. Nach dieser Methode sind die folgenden Analysen angestellt.

Analyse von unkrystallisirtem (ohne Anwendung von Alkohol) über Schwefelsäure getrocknetem trithionsauren Kali:

	I.	II.	III.		
KO	34,71	—	—	1	34,87
S	—	35,78	35,60	3	35,53
O	—	—	29,70	5	29,60
					100,00.

Analyse von über Schwefelsäure getrocknetem tetrathionsauren Kali:

	I.	II.		
KO	31,11	—	1	31,18
S	—	42,54	4	42,35
O	—	26,60	5	26,47
				100,00.

Analyse der wässrigen Pentathionsäure. Man fand bei Befolgung derselben Methode in drei Analysen (I. IV. VII.) sehr genau

das Gewicht des Sauerstoffs zur Hälfte von dem des Schwefels, woraus sich ergiebt, dass die Säure gleiche Aeq. Schwefel und Sauerstoff enthalten muss. Noch mehrere Schwefelbestimmungen sind neben den spec. Gewichten in Folgendem zusammengestellt.

	Spec. Gew. bei 22°.	Procente Schwefel.	Wasserfreie Säure.	Procente Wasser.
I.	1,2334	21,41	32,11	67,89
II.	1,2334	21,29	31,93	68,07
III.	1,2334	21,43	32,14	67,86
IV.	1,3196	27,77	41,65	58,35
V.	1,3196	27,90	41,85	58,15
VI.	1,4735	37,32	55,98	44,02
VII.	1,5062	39,78	59,67	40,33.

In Bezug auf die Schwefelbestimmungen ist noch besonders zu bemerken, dass diejenige Menge desselben, welche bei dem befolgten Gange der Analyse in der gebildeten Schwefelsäure enthalten ist, sich zu der im schwarzen Niederschlage enthaltenen verhielt:

Bei der Trithionsäure wie 2 : 1.
Bei der Tetrathionsäure wie 2 : 2.
Bei der Pentathionsäure wie 2 : 3.

Der in der Schwefelsäure enthaltene Sauerstoff betrug in allen Fällen das Sechsfache des dem Quecksilber entsprechenden Sauerstoffs, wonach also stets entstanden sind: 2 At. Schwefelsäure und 1 At. Schwefelquecksilber, und der noch etwa vorhandene übrige Schwefel hat sich, ohne weiter zerlegend einzuwirken, als solcher abgeschieden. Die Zersetzungen der Polythionsäure durch Cyanquecksilber können nach dem Bisherigen auf folgende Weise ausgedrückt werden:

$$S_3\,O_5 + HO + HgCy = 2\,SO_3 + HgS + HCy$$
$$S_4\,O_5 + HO + HgCy = 2\,SO_3 + HgS + S + HCy$$
$$S_5\,O_5 + HO + HgCy = 2\,SO_3 + HgS + 2\,S + HCy.$$

Dagegen wird die dithionige Säure durch Cyanquecksilber auf folgende Weise zerlegt:

$$S_2\,O_2 + HO + Hg\,Cy = SO_3 + Hg\,S. + H\,Cy,$$

woraus hervorgeht, dass die unterschweflige Säure von der Pentathionsäure nicht blos durch die Anzahl, sondern auch in der Anordnung der Atome verschieden ist. (*Poggend. Ann. Bd. LXXIV. S.* 249—274.)

Ueber die Rinde der *Adansonia digitata* als Fiebermittel, von Dr. Duchassaing.

Wir haben bereits S. 334 dies. Jahrg. eine kurze Notiz über die von Dr. Duchassaing, Arzt in Guadeloupe, gemachte Anwendung der Rinde von *Adansonia digitata* als Fiebermittel gegeben. Das Folgende enthält über diesen Gegenstand noch weitere, von dem Bruder dieses Arztes, Placide Duchassaing, gegebene Nachrichten.

Die *Adansonia digitata* wächst nur auf dem grünen Vorgebirge und in Senegambien, kommt aber auf den Antillen, wo sie angepflanzt ist, gut fort. Die Rinde, womit Versuche angestellt wurden, war einem 52jährigen Baume von 19 Fuss Umfang entnommen. Seine Rinde hatte folgende Eigenschaften. Ihre Oberfläche hatte im frischen Zustande ein ziemlich glattes, grauschwärzliches Ansehen, und war mit Flechten übersäet. Ihre Innenfläche war rein weiss, wurde aber an der Luft bald roth. Ihr Geruch erinnerte an den der Linden. Sie war fast geschmacklos, sehr schleimig und im trocknen Zustande fast geruch- und geschmacklos.

Das Decoct der Rinde ist durchsichtig, hellroth und hat einen Geruch, der dem der Chinarinde ähnlich ist. Es ist schleimig und wie die Rinde fast geschmacklos. Das zu den Versuchen angewandte Heilmittel war aus 1000 Grm. Wasser auf 30 Grm. Rinde durch Einkochen bis auf ein Drittel bereitet. Es hatte nicht im Mindesten etwas Unangenehmes für das Einnehmen, aber den Uebelstand, dass es sich schon nach Verlauf von 24 Stunden unter Entwickelung eines üblen Geruchs und Geschmacks zersetzte. Durch Zusatz einer geringen Menge Schwefelsäure oder auch von Alkohol, wodurch der Schleim gefällt wird, kann man diesen Umstand, ohne der Wirksamkeit Abbruch zu thun, beseitigen.

Die physiologischen Wirkungen dieses Mittels, bei gesunden Personen geprüft, stellten sich folgendermaassen: Auf das Nervensystem gar kein Einfluss; auf Circulation und Respiration ein unmerklicher, nur in einigen Fällen wurde eine geringe Verlangsamung des Pulses bemerklich. Der Appetit wurde bei manchen Kranken dadurch gesteigert, auch bei gesundem Zustande zeigte sich diese Wirkung. Schweissabsonderung trat bei einigen Kranken reichlich, bei dem Arzte selbst im gesunden Zustande nicht mehr als gewöhnlich ein.

Die Rinde der Adansonia liefert uns daher ein Heilmittel gegen Fieber, das mit Ausnahme auf Appetit und Schweissabsonderung keine erhebliche Nebenwirkung weiter hat. Sie kann mit wenigen Kosten geschafft werden, da Senegambien allein ein enormes Quantum davon liefern kann; auch kann sie auf den Antillen angebaut werden. Das Medicament hat noch den Vortheil, dass es nichts Widriges beim Einnehmen hat. Der Verf. giebt dabei noch eine Uebersicht, die zahlreiche gelungene Heilungen von Kranken des verschiedensten Alters, Krankheitsgrades und verschiedener Nationalität enthält. (*Journ. de Pharm. et de Chim.* 3. *Sér. T. XIII. p.* 412—418.)

Ueber Ersatzmittel für Chinarinde, von Bussy.

Der bedeutende Verbrauch des Chinins macht die Chinarinden täglich theurer und lässt befürchten, dass man vielleicht in nicht sehr langer Zeit Mangel daran leiden wird, weil die den Küsten nahe gelegenen Wälder nach und nach erschöpft werden, und man

immer weiter ins Innere der Länder eindringen muss, wo das Fortschaffen der Rinden beschwerlicher wird und die Kosten des Sammelns immer höher steigen.

In Frankreich betrug das vom Kriegsminister für die afrikanische Armee in den letzten Jahren verabfolgte schwefelsaure Chinin allein ein Quantum von 400 Kilogrm., wovon ein Theil zu 350 Frc. à Kilogrm. bezahlt wurde. Auf Anregung desselben hat die *école de pharmacie* zu Paris die Ursache des hohen Preises und die Mittel zu deren Beseitigung auf folgende Umstände zurückzuführen versucht.

Der Preis des schwefelsauren Chinins steigt an und für sich durch den der Chinarinden selbst. Ein grosser Theil der Bedingungen, welche eine Preiserniedrigung herbeiführen könnten, wie die Art der Gewinnung der Rinden, ferner besondere Handelsverhältnisse, liegen ganz ausserhalb der Möglichkeit, darauf einwirken zu können. Was endlich die Fabricationskosten des Chinins anbelangt, so sind diese bereits auf das Minimum beschränkt. 1 Kilogrm. China, die 31 Grm. schwefelsaures Chinin zum Preise von 11 Frc. liefert, kostet gegenwärtig 10 Frc., woraus man sieht, dass dabei kaum noch etwas für den Fabricanten, nach Abrechnung der Productionskosten, übrig bleibt. Der einzig mögliche Weg einer billigeren Bereitung könnte nur in der Umgehung der Behandlung mit Weingeist liegen; doch ist auch zum Gelingen eines derartigen Verfahrens wenig Hoffnung.

Mit mehr Erfolg ist vielleicht der Weg zu betreten, dass man die wirksamen Stoffe in solchen Substanzen, deren Wirkung gegen Fieber erprobt ist, zu isoliren und in gehöriger Menge herbeizuschaffen sucht, um die China, wenn auch nicht unentbehrlich, wenigstens für die meisten Fälle ersetzbar zu machen. So schreibt man bereits dem Salicin und Cynisin (bitterer krystallisirter Stoff aus der Cardobenedicte) Heilkräfte gegen Fieber zu, und es würde nur darauf ankommen, dergleichen Untersuchungen in weiterem Umfange anzustellen, was bei den gegenwärtigen Hülfsmitteln weiter keine Schwierigkeiten haben kann.

Aus den Arbeiten Laurent's über das Strychnin geht hervor, dass die Wirkungen der Substanzen nicht gerade von einer einzigen bestimmten chemischen Zusammensetzung abzuhängen scheinen, dass sie vielmehr allen den Derivaten derselben, die zu demselben Typus gehören, wiewohl oftmals in geringerem Grade, zukommen. Auf dieses Verhalten gestützt könnte man weiter nach Alkaloiden suchen, die mit dem Chinin zu einem und demselben Typus gehören; man wird sie vielleicht unter den bereits bekannten oder denen finden, zu deren künstlicher Darstellung die Mittel in unseren Händen liegen. Namentlich ist es eine Aufgabe für den wissenschaftlichen Pharmaceuten, dieses fruchtbare Feld weiter zu bearbeiten.

Was die von Duchassaing beschriebenen günstigen Erfolge mit der Rinde der *Adansonia digitata* anbetrifft, so muss man sich wundern, ein gegen Fieber wirkendes Arzneimittel in einer der Familie der Malvaceen nahe stehenden Pflanze anzutreffen, die ganz frei von bitterschmeckenden Stoffen ist, welche man bei Medicamenten dieser

Art gewohnt ist. Bei unserer völligen Unkenntniss der Wirkungsweise der Arzneimittel aber darf man hierüber nicht so ohne Weiteres aburtheilen, auch darf man Substanzen, die ihrer Natur nach weit vom Chinin entfernt stehen, nicht aus dem Auge verlieren, da z. B. das Arsen und seine Verbindungen gegen Fieber wirken.

Die Entdeckung, dass die Adansonia ein Fieberheilmittel liefert, kommt Adanson selbst zu, der an sich die Erfahrung machte, dass das Infusum der Blätter das Fieber abhalte. Adanson hat über diesen monströsen Baum in einer im Jahre 1761 der Akademie zu Paris eingereichten Abhandlung Folgendes geschrieben: „Die Malvaceen sind bekanntlich reich an Schleim und liefern daher erweichende Heilmittel, der Baobab (*Adansonia digitata*) enthält solche Materie ebenfalls, namentlich in Blättern und Rinde. Die ersteren werden besonders als Heilmittel von den Negern am Senegal gebraucht. Sie trocknen dieselben an freier Luft im Schatten, und zerstossen sie dann, worauf sie ein schön grünes Pulver geben, das sie an trocknen Orten in Leinen- oder Baumwollenzeug ohne weitere Sorgfalt aufbewahren und dann Lalo nennen. Sie geniessen dieses Pulver täglich, indem sie etwas davon ihrem Essen, namentlich dem Couscous, beimischen, etwa so, wie wir uns der Gewürze, des Pfeffers oder der Muscatnuss bedienen. Dieses geschieht indessen nicht, um jene Speise zu würzen, denn der Lalo ist ganz geschmacklos; auch nicht des reichlichen Schleimes willen, den das Pulver abgiebt, denn jenes Gericht ist schon consistent genug, da es nur aus groben Mehl und Hirse besteht, die in Fleisch- oder Fischbrühe gesotten und dann durch eine eigenthümliche und sehr delicate Behandlung in kleine sandfeine Körnchen zerrieben wurden. Es geschieht dieses vielmehr, um ihrem Körper die Transpiration lebhaft zu unterhalten, die ihrer Gesundheit förderlich ist, und um die zu grosse Hitze ihres Blutes herabzustimmen. Der Schleim des Baobabbaumes hat diese Wirkung, und ich habe mich desselben mit Erfolg bedient, um mich vor den Fiebern zu schützen, welche die Eingeborenen dieses Landes epidemisch und namentlich Europäer hinwegraffen, wenn im September und October (wo die Regenzeit plötzlich aufhört) die Sonne die durchnässte Erde austrocknet. Zu dieser Jahreszeit bereitete ich mir eine Tisane aus den Baobabblättern, die im April des Jahres vorher gesammelt und im Schatten getrocknet waren, indem sie unter der Decke aufgehängt wurden. Diese Tisane hat gar keinen Geschmack, nur wenn man sie zu concentrirt und klebrig machte, schmeckte sie fade, was man aber mit wenig Zucker verbessern konnte. Ich brauchte sie während dieser beiden Monate alljährlich und nahm bald vor, bald nach dem Frühstücke ein Trinkglas voll, und ebensoviel auch wohl Abends, wenn die grösste Hitze vorüber war, davon ein, letztere Dose aber nur dann, wenn ich Andeutungen von Migraine hatte und ein herannahendes Fieber befürchtete. Durch dieses Mittel habe ich mich fünf Jahre hindurch, wo ich am Senegal war, vor der Diarrhöe und dem Fieber geschützt, die fast die einzigen Krankheiten sind, welche man in diesem Lande zu befürchten

hat. Um endlich noch entschiedenere Nachweisungen über die Wirkungen dieses Mittels zu geben, genügt es, noch zu erzählen, dass ich im September des Jahres 1757, wo die Fieber ausnehmend verbreitet waren, meine Jagden und botanischen Märsche mit solcher Rüstigkeit fortsetzte, als es überhaupt nur in diesem Lande möglich war, und dass nur einer meiner Freunde, der, meinem Beispiele folgend, dieselbe Tisane nahm, der einzige neben mir war, der seine gewöhnlichen Beschäftigungen fortsetzte, während alle übrigen französischen Beamten aufgerieben waren, eine um so mehr auffallende Thatsache, als jener Freund ausserordentlich empfindlich gegen Eindrücke schlechter Luft war, die dem ersten Anstoss zur Krankheit zu geben scheinen."

Diese Worte Adanson's thun dar, dass sich derselbe nur der Blätter des Baobab bediente, und es bleibt immerhin das Verdienst von Duchassaing jene Wirkungen der Rinde desselben Baumes geprüft zu haben. (*Journ. de Pharm. et de Chim.* 3. *Sér. T. XIII. p.* 418—423.)

Ueber Rohrkolben als Nahrungsmittel, von Morren.

Die folgenden Notizen sind einer Abhandlung von Morren (*Journ. d'Horcticulture de Gand. März* 1848) entnommen.

In neuerer Zeit hat man die Aufmerksamkeit auf eine Kartoffel gerichtet, welche den Tartaren, Türken, Bucharen und Kosaken zur Nahrung dient. Es gelang durch die Verbindung der Botaniker, eine Probe dieser vermeintlichen Kartoffel zu erhalten, bei deren Untersuchung es sich zeigte, dass sie keineswegs ein Solanum, sondern die ganz bekannte Pflanze, unser Rohrkolben war. Dr. Clarke hat in seiner Reisebeschreibung schon über diese vermeintliche Kartoffel der Bucharen berichtet, welche dieselbe Pflanze ist, die schon seit einigen Jahrhunderten bei den Franzosen den Namen *Marteau* oder *Masse* führt, die Griechen nennen sie *Τοφη*, die Niederländer Lisch-Dodden oder Donsen. Sie ist die *Typha latifolia*, Rohrkolben, deren Verbreitung an unseren Ufern und Sümpfen etc. bekannt genug ist.

Unter Allem, was über die Nutzanwendung dieser Pflanze bekannt ist, giebt Dr. Clarke den ausführlichsten Bericht. Die Bewohner von Tcherkask schätzen die Schösse dieser Pflanze so hoch, dass sie die Pflanze wie ein Heiligthum der Vorsehung verehren. Die unteren Theile des Stengels bringt man bei jedem Mahle auf den Tisch, und in jedem Hause hängen Bündel, wie die vom Spargel, vorräthig. Man kauft sie auf dem Markte und sie sind wie der Spargel im Frühjahre am besten geniessbar.

Die Kosaken schälen den unteren Theil der Pflanze, etwa 18 Zoll Länge über der Wurzel, und geniessen die weissen zarten inneren Theile. Nach Dr. Clarke ziehen die Kosaken, jung und alt, arm u. reich, dieses Gemüse allen anderen vor, und seinen eigenen, unter den Don'schen Kosaken gemachten Erfahrungen zufolge, ist es ein vortreffliches Nahrungsmittel.

Die Typha wird gerade wie der Spargel geschnitten, wenn die jungen Schösse emporsprossen. Sie werden geschält, mit Salzwasser abgekocht und wie Spargel behandelt und können alle dessen Zubereitungen erfahren. Demnach kann der Rohrkolben, der bis jetzt meist nur als Zierrath unserer Fluss-, See- und Teichufer diente, in der Folge weitere Nutzanwendung finden. (*Pharm. Journ. and transact. Vol. VII. p. 543—545.*)

Kleinere Mittheilungen.

Benutzung der Mutterlaugen von der Sodabereitung, nach Bezingca. Die Mutterlaugen werden zur Trockne verdunstet, mit Kohle gemengt und im Flammofen unter Zutritt von Wasserdampf und Kohlensäure geglüht. Die Kohlensäure zersetzt das Schwefelnatrium bei Gegenwart von Wasserdampf, und es entweicht der Schwefel als Schwefelwasserstoff, worauf das Schwefelnatrium in Natron und dieses durch die Kohlensäure in Soda umgewandelt wird. Die Hitze darf nicht zu hoch gehalten werden, da die Wirkung des Wasserdampfes auf Kohle zur Bildung von Kohlensäure beitragen soll, anderenfalls entsteht nur Kohlenoxydgas. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass man direct durch Behandlung von schwefelsaurem Natron mit Kohle bei geeigneter Hitze, um es in Schwefelnatrium zu verwandeln, und darauf folgendes Erhitzen im Wasserdampfe bei noch überschüssig vorhandener Kohle auf dieselbe Weise Soda erzeugen kann. (*Arch. d. Pharm.* 2. *R. Bd. LIV. S.* 180.)

Ueber Mutterkorn, von Guibourt. Nachdem Guibourt die verschiedenen herrschenden Ansichten und einige Versuche und Beobachtungen über Mutterkorn aufgezählt hat, sagt er: Das Mutterkorn ist nicht ein verändertes Ovarium oder Korn, sondern ein Pilz, der nach der Zerstörung des Ovulum dessen Stelle eingenommen hat. Dieser Pilz gehört im Systeme in die Nähe der Gattung Sclerotium. (*Journ. de Pharm. et de Chim.* 3. *Sér. T. XIII. p.* 272—273.)

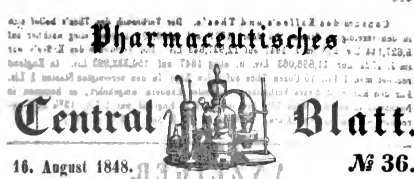
Analysen der Asche von Bernstein führendem fossilen Holz und fossilen Zapfen, von Reich. Die Analyse I. ist mit Holzasche von *Pinites succinifer*. (Göppert.), II. mit Asche von fossilen Zapfen angestellt.

	I.	II.	
Aschenprocente	4,96	5,22	p. c.
Kali	4,04	4,80	„
Natron	—	—	„
Kalk	16,65	10,45	„
Thonerde	12,43	10,41	„
Talkerde	6,46	7,24	„
Eisenoxyd	6,05	5,34	„
Kohlensäure	3,22	1,10	„
Schwefelsäure	14,15	16,24	„
Salzsäure	0,68	0,46	„
Phosphorsäure	15,30	17,74	„
Kieselsäure	21,02	26,22	„
	100,00	100,00	„

(*Arch. d. Pharm.* 2. *R. Bd. LIV. S.* 158.)

Consum des Kaffee's und Thee's. Der Verbrauch des Thee's belief sich in den vereinigten Staaten im Jahre 1831 auf 4,596,233 Livres, stieg nachher auf 8,627,144 Liv. und im J. 1847 auf 12,927,643 Liv. Der Verbrauch des Kaffee's war im J. 1821 nur 11,886,063 Liv. u. stieg 1847 auf 150,332,992 Liv. In England rechnet man 1 Liv. 10 Unzen Thee auf jeden Kopf. In den vereinigten Staaten 1 Liv. Für den Kaffee ist dieses Verhältniss in beiden Ländern umgekehrt, es kommen in Nordamerika auf den Kopf 7½ Liv., während in England nur 1 Liv. 13¾ Unz. gerechnet werden können. (*Journ. de Ph. et de Ch. 3. Ser. T. XIII. p. 445.*)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld in Leipzig.



16. August 1848. **№ 36.**

Redaction: Dr. W. Knop.

Untersuchung über den Samen von *Peganum Harmala*, von J. Fritzsche.

(Fortsetz. der Abhandlung von S. 769 d. vor. Jahrg.)

Nitroharmalidin, $C_{27} H_{13} N_3 O$. Wenn eine geringe Menge Salpetersäure auf Harmalin einwirkt, entsteht durch Entziehung von 2 Aeq. Wasserstoff Harmin. Eine grössere Menge dieser Säure entnimmt dem Harmalin nur 1 Aeq. Wasserstoff, wofür aber die Elemente von einem Aeq. Untersalpetersäure eintreten. Hinsichtlich seines Wasserstoffgehaltes ist das Nitroharmalidin daher in die Mitte zwischen Harmalin und Harmin zu stellen. Nach der Anschauungsweise von Berzelius gehört es unter diejenigen organischen Basen, die als Paarlinge des Ammoniaks ein salpetrigsaures organisches Oxyd enthalten. Lässt man Salpetersäure allein auf Harmalin einwirken, so ist das gebildete Nitroharmalidin leicht mit Harmin und mit salpetersaurem Harmalin verunreinigt. Reineres Resultat erhält man bei Behandlung des Harmalins mit einem Gemische von Schwefelsäure, Salpetersäure und Alkohol. (1 Gewichtstheil Harmalin, 6—8 Th. Alkohol von 80 p. c., dazu erst 2 Th. conc. Schwefelsäure und nach erfolgter Auflösung 2 Th. Salpetersäure). Man stellt das Gemisch in heisses Wasser, worauf bald ein starkes, durch die Einwirkung der Salpetersäure auf den Alkohol bedingtes Kochen der Flüssigkeit eintritt, und schon wenn dieses nur ganz kurze Zeit gewährt hat, ist die Verwandlung des Harmalins in Nitroharmalidin

vollendet; kühlt man nun die Flüssigkeit zur Vermeidung weitergehender Zersetzungen möglichst schnell ab, so scheidet sich dabei das Nitroharmalidin ziemlich vollständig als saures schwefelsaures Salz in Form eines hellgelben krystallinischen Pulvers aus, welches mit der dunkelbraunen Mutterlauge eine breiartige Masse bildet. Diese Masse bringt man auf ein Filter, wäscht das Salz nach dem Ablaufen der Mutterlauge mit Alkohol aus, dem man etwas Schwefelsäure zugesetzt hat, löst es dann in lauwarmem Wasser durch fortgesetztes Aufgiessen desselben auf das Filter, und fällt aus der so erhaltenen Auflösung das Alkaloid durch Alkalien.

Gewöhnlich enthält aber diese Auflösung, selbst wenn der Verwandlungsprocess vollkommen vor sich gegangen ist, und weder eine Bildung von Harmin stattgefunden, noch auch Harmalin der Zersetzung sich entzogen hat, noch kleine Mengen fremdartiger Beimengungen, welche beim Fällen durch Alkalien mit dem Nitroharmalidin niederfallen und dasselbe verunreinigen. Um diese abzuscheiden, kann man so verfahren, dass man der kalten Auflösung unter fortwährendem Umrühren so lange tropfenweise verdünnte Aetzkalilösung zusetzt, bis ein geringer bleibender Niederschlag in der Flüssigkeit entstanden, und die Farbe derselben rein goldgelb geworden ist; nun filtrirt man sie rasch in ein einige Tropfen Säure enthaltendes Gefäss, erhitzt sie hierauf mit diesem geringen Säureüberschusse bis auf 40—50° und setzt ihr dann unter Umrühren auf einmal einen Ueberschuss von Aetzkali oder Aetzammoniak zu, wodurch das Alkaloid fast momentan als krystallinisches, schön orangegelbes Pulver gefällt wird. Der Zusatz von Säure zur filtrirten Flüssigkeit ist deshalb nöthig, weil schon neutrale, mehr aber noch basische Lösungen von Nitroharmalidinsalzen beim Erhitzen und Kochen, letztere sogar beim blossen Stehen ohne alle Erwärmung, eine langsame Zersetzung erleiden, in deren Folge ein dunkel gefärbter Körper sich bildet, welcher gleich einem Alkaloide durch Alkalien gefällt wird. Dieses Umstandes wegen darf man auch die theilweise Fällung der Lösung nicht in der Wärme vornehmen, weil sonst, wie man an dem sichtlichen Uebergehen der goldgelben Farbe der Flüssigkeit in eine dunklere, grünlichgelbe erkennt, jene Zersetzung schon während des Filtrirens beginnt. Die nöthige Menge des Fällungsmittels den zum Fällen vorbereiteten Lösungen auf einmal zuzusetzen ist deshalb gut, weil bei allmäligem Zusatze desselben das Alkaloid sich gewöhnlich anfangs ölartig oder harzartig ausscheidet, und erst nach einiger Zeit fest wird, dann aber nicht so schön krystallinisch ausfällt. Die Temperatur von 40—50° endlich ist deshalb nicht viel zu überschreiten, weil die Ausscheidung des Alkaloides bei höheren Temperaturen, in Folge seiner nicht unbedeutenden Löslichkeit in heissem Wasser, nicht momentan, sondern nur allmälig erfolgt, dadurch aber die Bedingungen zur Bildung jenes dunkelfarbigen Zersetzungsproductes gegeben werden; in der That erhält man auch aus kochendheissen Lösungen zwar bedeutend grössere Krystalle, allein sie besitzen stets eine schmutzigrothgelbe Farbe, und lassen

beim Wiederauflösen in kalter verdünnter Essigsäure mehr oder weniger jenes Zersetzungsproductes ungelöst zurück, von welchem sie gleichsam innig durchdrungen sind.

Eine andere Methode der Reinigung des Nitroharmalidins vom Farbstoffe besteht darin, dass man seine Lösung mittels Kochsalz oder salpetersauren Natrons fällt und das salzsaure oder salpetersaure Salz durch Aufgiessen von kaltem Wasser auf das Filter auszieht.

Aus Gemengen von Nitroharmalidin, Harmalin und Harmin kann man die erste Base leicht mit Hülfe von schwefliger Säure gewinnen, weil diese Säure mit derselben ein schwerlösliches, mit den anderen beiden Basen ein leichtlösliches Salz liefert. Man rührt behufs dieser Trennung die gemengten Alkaloide mit etwas Wasser zu einem gleichförmigen Breie an, und setzt diesem so lange von einer gesättigten Auflösung von schwefliger Säure in Wasser zu, bis der Geruch darnach stark vorherrschend bleibt; dabei löst sich gewöhnlich Anfangs Alles auf, nach einiger Zeit aber, deren Dauer von dem grösseren oder geringeren Gehalte der Flüssigkeit an Nitroharmalidin abhängt, trübt sich die Flüssigkeit durch die Bildung eines pulverförmigen, gelben Niederschlages, und als solcher scheidet sich nun allmälig das saure schwefligsaure Nitroharmalidin fast vollständig aus, während die anderen beiden Alkaloide aufgelöst bleiben. Nach vollendeter Ausscheidung trennt man das Salz durch Filtriren und Auswaschen mit verdünnter schwefliger Säure von der Mutterlauge, löst es dann in warmem Wasser, wobei gewöhnlich eine kleine Menge eines braunen, flockigen Körpers ungelöst bleibt, und fällt die filtrirte Lösung entweder unmittelbar durch einen Ueberschuss von Alkali, oder unterwirft sie, wenn dies nöthig ist, noch einem der obigen Reinigungsprocesse.

Das aus wässrigen Lösungen erhaltene Nitroharmalidin bildet oft mikroskopisch kleine Krystalle. Aus Alkohollösungen kann man es grösser krystallisirt gewinnen. Es ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, färbt dasselbe jedoch gelblich; in kochendem Wasser löst es sich in viel bedeutenderer Menge auf, und da es aus dieser Lösung beim Erkalten in gut ausgebildeten, mit blossem Auge als solche erkennbaren Krystallen niederfällt, so kann man auf diese Eigenschaft in gewissen Fällen eine Reinigungsmethode gründen. Beim Ausfällen aus den Lösungen seiner Salze durch Alkalien bleibt, sowie es beim Harmalin und Harmin der Fall ist, eine nicht unbedeutende Menge aufgelöst, welche man aber durch Abdampfen der mehr oder weniger gelbgefärbten Flüssigkeit nicht in unverändertem Zustande wiedererhalten kann.

In Alkohol löst sich das Nitroharmalidin viel leichter als Harmalin und Harmin, und färbt den Alkohol intensiv gelb; in der Wärme ist es darin noch bedeutend leichter löslich und krystallisirt aus dieser Lösung beim Erkalten in dunkelorangegelben Krystallen.

In Aether ist das Nitroharmalidin bei der gewöhnlichen Temperatur in geringer Menge löslich, und schiesst beim Verdunsten der

hellgelben Lösung in feinen Krystallen an; in der Siedehitze löst der Aether etwas mehr davon auf, ohne jedoch nachher beim Erkalten Krystalle abzusetzen. Eine kaltbereitete alkoholische Lösung des Alkaloides wird durch Aether nicht gefällt.

Aetherische Oele lösen in höherer Temperatur das Nitroharmalidin in beträchtlicher Menge auf, und lassen es beim Erkalten sogleich wieder fallen; ähnlich verhält sich auch Provenceröl

Aus Ammoniaksalzen treibt das Nitroharmalidin beim Kochen Ammoniak aus und tritt an die Stelle desselben; da jedoch hierbei wiederum die Bedingungen zu der obenerwähnten Verwandlung gegeben sind, so findet diese auch gewöhnlich mehr oder weniger statt. In Salmiaklösung löst sich das Alkaloid schon vor dem Kochen in beträchtlicher Menge auf und fällt beim Erkalten wieder krystallinisch daraus nieder. Mit den Säuren bildet das Nitroharmalidin gelbgefärbte Salze.

Die Analyse des Nitroharmalidins gab folgende Resultate.

	I.	II.	III.	IV.			
C	60,37	61,84	61,02	61,54	27	= 2028,24	61,17
H	5,01	5,22	5,19	5,14	13	= 162,24	4,89
N	14,61	14,95	16,24	—	3	= 525,18	15,84
O	—	—	—	—	6	= 600,00	18,10
						3315,66	100,00.

Der Ansicht von Berzelius zufolge muss das Nitroharmalidin als ein mit einem salpetrigsauren organischen Oxyde gepaartes Ammoniak betrachet werden, wonach seine Zusammensetzung durch folgende rationelle Formel ausgedrückt wird: (C_{27} H_{10} N O_3 + N O_3) + N H_3. Den Paarling würde man durch „salpetrigsaures Harmalidenoxyd" bezeichnen können. Das Symbol für das Alkaloid würde der neuen Bezeichnungsweise von Berzelius zufolge nihld Ak. sein.

Salzsaures Nitroharmalidin, C_{27} H_{13} N_3 O_6 + H Cl, bildet feine, gelbe Prismen, wenn man die Base mit Weingeist übergiesst, einen grossen Ueberschuss von Salzsäure zusetzt, bis zur vollständigen Auflösung erhitzt und nun erkalten lässt. Man kann es ebenfalls aus der wässrigen Lösung des essigsauren Salzes durch Fällen mit überschüssiger Salzsäure erhalten, und endlich wird es auch gleich dem entsprechenden Harmalin- und Harmin-Salze aus den Auflösungen des Alkaloides in Säuren fast vollständig durch Kochsalz niedergeschlagen.

Die Analyse dieses Salzes gab:

	I.	II.	III.			
Nitroharmalidin	—	—	87,11	1	= 3315,66	87,915
Salzsäure	12,22	12,14	12,06	1	= 455,76	12,085
					3771,42	100,000.

Platinchlorid Nitroharmalidin, Pt Cl_2, C_{27} H_{13} N_3 O_6, H Cl fällt beim Vermischen von salzs. Nitroharmalidinlösung mit der vom Platinchlorid als gelber flockiger Niederschlag, der aber bald krystallinisck und dunkler wird. Die Analysen davon sind:

	I.	II.	III.			
C	34,38	34,04	—	27	= 2028,24	34,435
H	3,04	3,12	—	14	= 174,72	2,966
N	—	—	—	3	= 525,18	8,916
O	—	—	—	6	= 600,00	10,187
Cl	—	—	—	3	= 1329,84	22,578
Pt	—	—	21,09	1	= 1232,08	20,918
					5890,06	100,000.

Quecksilberchlorid bildet mit salzs. Nitroharmalidin ein Doppelsalz, das sich als hellgelber flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird, ausscheidet. Aus heissen Auflösungen fällt es beim Erkalten in grösseren Krystallen nieder.

Bromwasserstoffsaures und iodwasserstoffsaures Nitroharmalidin erhält man durch Fällen einer Lösung von essigsaurem Nitroharmalidin mit der Lösung eines alkalischen Bromürs oder Iodürs, wobei sich diese Salze in Krystallen ausscheiden, welche denen des chlorwasserstoffsauren gleichen.

Cyanwasserstoffsaures Nitroharmalidin scheint als solches für sich allein nicht existiren zu können, indem auch das Nitroharmalidin, gleich dem Harmalin, wenn es mit Cyanwasserstoffsäure zusammenkommt, damit eine Verbindung eigenthümlicher Art eingeht. In Verbindung mit Eisencyanür und Eisencyanid aber kann es bestehen, und bildet damit sehr schwer lösliche Doppelsalze. Das Cyanürdoppelsalz scheidet sich beim Vermischen einer Auflösung von Kaliumeisencyanür mit einer Lösung eines Nitroharmalidinsalzes nach einiger Zeit in sehr feinen, hellbräunlichen, aus federartig zusammengruppirten Nadeln bestehenden Krystallen aus. Das Cyaniddoppelsalz erhält man auf gleiche Weise bei Anwendung von Kaliumeisencyanid als gelbes krystallinisches Pulver, es scheidet sich aber dieses Doppelsalz im ersten Augenblicke als ölartige, der Flüssigkeit ein milchiges Ansehen gebende Tröpfchen aus, und nimmt erst nach einigen Augenblicken krystallinische Form an.

Rhodanwasserstoffsaures Nitroharmalidin ist ein hellgelbes, ziemlich schwerlösliches Salz, welches sich beim Vermischen der Lösungen von Nitroharmalidinsalzen und Rhodankalium in feinen, mikroskopischen Nadeln ausscheidet.

Schwefelsaures Nitroharmalidin (schwefelsaures Nitroharmalidinammoniumoxyd). 1. Neutrales Salz. Dieses Salz schlägt sich allmälig krystallinisch nieder aus einer Auflösung des neutralen essigsauren Alkaloides, in welcher man schwefelsaures Ammoniumoxyd bis zur Sättigung aufgelöst hat; da es aber ziemlich leicht in Wasser löslich ist, so kann es auf diese Weise schwer in reinem Zustande erhalten werden. Um es auf directem Wege zu erhalten, muss man verdünnte Schwefelsäure mit einem Ueberschusse des Alkaloides in der Kälte digeriren, und die filtrirte Lösung bei der gewöhnlichen Temperatur verdampfen lassen; Wärme darf man dabei deshalb nicht anwenden, weil sonst die Flüssigkeit bald die bereits

angeführte Verwandlung zu erleiden beginnt, welche sich dadurch zu erkennen giebt, dass ihre Farbe zuerst dunkler wird und allmälig in Grün übergeht.

2. Saures Salz. Man erhält es, wenn man das Alkaloid in kochendem, mit viel überschüssiger Schwefelsäure versetztem Alkohol auflöst, diese Auflösung nöthigenfalls filtrirt und dann erkalten lässt, wobei sich das Salz in hellgelben Krystallen ausscheidet. Man erhält es ferner, wenn man das Alkaloid in überschüssiger concentrirter Schwefelsäure auflöst und die erhaltene dunkelbraunrothe Auflösung unter Umrühren tropfenweise in kaltes Wasser giesst, wobei sich bald das Salz als krystallin. Pulver ausscheidet, welches man, da es in kaltem Wasser nur wenig löslich ist, durch Auswaschen von der anhängenden überschüssigen Säure trennen kann. Ein auf obige Weise aus Alkohol erhaltenes Präparat gab bei der Analyse folgende Resultate:

Nitroharmalidin	72,77	1	=	3315,66	72,998
Schwefelsäure	21,98	2	=	1001,50	22,049
Wasser	—	2	=	224,96	4,953
				4542,12	100,000.

Schwefligsaures Nitroharmalidin. Frisch gefälltes Nitroharmalidin löst sich in wässriger schwefliger Säure, scheidet sich aber bald nachher als schwerlösliches saures Salz wieder aus, das nun in kaltem Wasser schwer und in mit schwefliger Säure gesättigtem Wasser noch schwerer löslich geworden ist.

Salpetersaures Nitroharmalidin scheidet sich aus der heissen Auflösung von frischgefälltem Alkaloid beim Erkalten in gelben Krystallnadeln aus. Es ist in reinem Wasser schwer und noch schwerer in salpetersäurehaltigem Wasser löslich. Es kann auch aus der Lösung von essigsaurem Salze durch Zusatz von Salpetersäure oder salpetersauren Salzen erhalten werden.

Kohlensaures Nitroharmalidin existirt nur in Auflösungen, die man durch Digeriren vom Alkaloid mit kohlensaurem Wasser erhält. Doppeltkohlensaures Kali schlägt aus den Lösungen der Nitroharmalidinsalze in der Kälte ein so schön krystallinisches Präparat nieder, wie man es durch Aetzalkalien nur in höheren Temperaturen erhalten kann; die Zusammensetzung dieses Niederschlages konnte jedoch nicht mit hinlänglicher Sicherheit ermittelt werden; der Hauptmasse nach scheint er zwar reines Alkaloid zu sein, allein eine Beimengung eines, wahrscheinlich kohlensauren Salzes giebt sich dadurch zu erkennen, dass beim Auswaschen längere Zeit hindurch eine durch Alkalien einen nicht unbedeutenden Niederschlag von Nitroharmalidin gebende Flüssigkeit erhalten wird.

Oxalsaures Nitroharmalidin. In Oxalsäure ist das Nitroharmalidin leicht löslich, es wird aus dieser Lösung durch überschüssig zugesetzte Oxalsäure nicht gefällt. Durch Verdampfen der Lösungen kann man es in krystallinischer Form erhalten.

Essigsaures Nitroharmalidin. In Essigsäure ist das Ni-

troharmalidin leicht löslich, und durch Abdampfen dieser Lösung bei der gewöhnlichen Temperatur kann man das essigsaure Salz in krystallinischer Form erhalten.

Chromsaures Nitroharmalidin. Das Alkaloid bildet mit der Chromsäure ein saures Salz, welches sich beim Vermischen der Lösungen des Alkaloides mit einer Lösung von Chromsäure oder saurem chromsaurem Kali zuerst in öhlartigen Tröpfchen ausscheidet, aber bald krystallisirt. In kaltem Wasser ist dieses Salz nur schwer löslich, in kochendem Wasser und Weingeist löst es sich ziemlich leicht und ohne Zersetzung auf, und scheidet sich beim Erkalten wieder unverändert aus. Gleich den chromsauren Salzen des Harmalins und Harmins erleidet auch dieses Salz in der Hitze eine plötzliche Zersetzung, welche im Allgemeinen von den bei jenen Salzen schon früher beschriebenen Erscheinungen begleitet ist, jedoch viel energischer vor sich geht. (*Bulletin de St. Petersb. Class. physico-math. T. VII. p.* 129—139.)

Producte Ostindiens.

Aus einem Briefe des Herrn A. Faber zu London an die Herren Brückner, Lampe u. Comp. zu Leipzig theilen wir folgende Notizen über ostindische Producte mit:

Dr. Royle's Werk über die Antiquität der hindostanischen Medicin erschien zwar schon im Jahre 1837, ist aber im Ganzen wenig bekannt; dasselbe sucht zu beweisen, dass Medicin und Chemie in Hindostan lange vorher bekannt waren, ehe sie in Arabien, Syrien, Aegypten und Griechenland Eingang fanden. Die Hauptpuncte, welche dies beweisen, sind folgende:

1) Die weit grössere Antiquität der hindostanischen Werke, von welchen „Charak" das älteste, und „Susruta" das beste ist.
2) Der Umstand, dass die arabischen, ägyptischen und griechischen Werke sich auf Autoritäten beziehen, welche, wie man nun findet, von Hindostan herrühren.
3) Der Umstand, dass die Namen vieler Droguen hindostanischen Ursprungs sind.
4) Der Umstand, dass viele Artikel, die von Arabien und Aegypten nach Europa kamen, und für Producte dieser Länder gehalten wurden, von Hindostan herstammen, und nur dort und auf den benachbarten Inseln producirt werden.

In diesen einzelnen Abhandlungen finden sich viele Facta in Bezug auf ostindische Producte aufgezählt, die zwar nicht neu, aber nur theilweise bekannt sind und gewiss für Manchen Interesse haben, weshalb sie hier zusammengestellt sind.

Folgende Artikel werden jetzt in Ostindien wie in uralten Zeiten gewonnen:

Salpeter, *Sulphas Sodae* und *Nitras Calcis*, efflorësciren auf der Oberfläche der Erde in vielen Theilen Ostindiens durch die Ei-

genthümlichkeit des Bodens und die Trockenheit des Clima's zu gewissen Jahreszeiten, und werden somit durch einfaches Auswaschen gewonnen. Dasselbe gilt auch vom gemeinen Salze am Flusse Jumna und am See Samur, so wie von *Carbonas Sodae* in einigen Gegenden.

Gemeines Salz wird aber meistens und grösstentheils aus Seewasser bereitet und im Punjab als Felsensalz gegraben, während *Carbonas Sodae* nur aus den Aschen von *Salsola Salicornia* u. *Carbonas Potassae* aus jenen von *Musa sapient.* und *Butea frondosa* wie vor alten Zeiten gewonnen wird. Das Wort Soda stammt ab vom hindostanischen „Sajji", und Kali vom hindostanischen „K'hari."

Alaun wird in Cutch aus Alaunerde erzeugt, theils auch von China nach Ostindien importirt.

Salmiak wird in Ostindien, Persien, Aegypten und der chinesischen Tartarei aus dem Dünger von Kameelen und anderen Thieren erzeugt.

Tincal, roher Borax, welcher in Thibet gewonnen wird, kommt über Ostindien, wo er „Tincana" heisst, nach England.

Ebenholz (hindostanisch „Abnoos") wurde schon in alten Zeiten von Abyssinien mit Karavanen nach Aegypten gebracht.

Sandelholz, gelbes (hindostanisch „Chandan", persisch „Sandal"), bildete stets einen Handelsartikel von der Malabarküste nach allen Theilen Indiens.

Lignum Aloës wird in China als Weihrauch hochgeschätzt, und in Orient-Ländern „Adlerholz" genannt, und wurde stets als Parfumerie hochgeschätzt. Der europäische Name ist ganz falsch, da keine Aloë-Pflanze dieses Holz liefert, sondern *Agallochum Aquilaria* liefert die Qualität, welche aus Silhet, Chittagong und Burmah kommt, während *Agallochum Calamba* jene von Cochin-China liefert.

Curcume wurde in den ältesten Zeiten als Gewürz verwendet, so wie jetzt noch in England und Ostindien, wo es ein Hauptingredienz des Curry-Pulvers bildet, welches namentlich in Ostindien in grossen Quantitäten mit Reis gegessen wird.

Talk (ostind.) durchsichtiger in Platten (Mica), ist in den ältesten ostindischen Werken erwähnt.

Rothe Erde wird auf den Inseln des persischen Meerbusens gefunden.

Schwefel wird in allen Theilen Ostindiens gefunden, Graphit in Ceylon und den Himalaya-Gebirgen, Amber in Cutch und südöstlich von Asson, Asphalt an dem todten Meere, Naphtha in Persien und bei Rangoon in Burmah, Petroleum in Silhet.

Diamanten werden in den Minen von Panna und Golconda, Silber in Malacca gegraben.

Gold, Eisen, Kupfer u. Blei werden in Hindostan und den Himalaya-Gebirgen gewonnen.

Wootz ist der feine Stahl von Cutch, welcher in alten Zeiten schon seinen Weg nach Damaskus fand, und die Damaskus-Klingen berühmt machte.

Zinn wird in Malacca, Banca, Sumatra, Burmah u. Tenesserim gewonnen.

Antimonium-Erz liefern Borneo, Moulmein, Pegu, Persien und Cabul; und dieses Erz ist auch in den ältesten Schriftstellern schon erwähnt.

Zink wird unter dem Namen „Tutenague" nach Ostindien von China und von Persien als Zinkoxyd unter dem Namen „Tutia" importirt.

Platina wird in Burmah, Braunstein in Hindostan, und natürlicher Zinnober in Japan gefunden.

Arsenik, weisses und rothes *Auri pigmentum* werden in China gefunden, letzteres auch in Sumatra, Cabul und Persien, und kommt oft nach England unter dem Namen „Hartal" (hindostanisch Hartala.).

Eisenvitriol ist an den Hügeln von Behar, und natürliches Lithargyrum in Ava zu Hause.

Um zu beweisen, dass in Aegypten schon im 5. Jahrhundert die Producte von den entferntesten Theilen Indiens bekannt waren, ist das Recept der berühmten alten Medicin „Zador" (Zodwar) copirt, welches der ägyptische Arzt und Schriftsteller jenes Zeitalters, Aetius, empfiehlt: *Zador, Recip. Zedoariae, galangae, ligustici, cardamomi, piperis longi, piperis albi, cinnamomi, zingiberis, seminis Smyrnii, carpophylli phyllistachyos, myrobalani, phu, costi, scordis, silphii sive laserpitii, rhei barbarici, paeoniae. Alii etiam viscum et paliuri semen itemque saxifragam ac cassiam addunt. Datur cum condito aut vino vetere ad balneum ituris, et sine balneo vespere similiterque mane.*

Eine andere sehr alte Medicin, „Triphala", bestand aus 5 Sorten Myrobalanen, nämlich den schwarzen, den weissen und *Myrobalanes Chebulic*, *Behera* u. *Emblic*, welche sämmtlich in Ostindien vorkommen. (*Briefl. Mitth. aus London vom* 30. *Mai* 1848.)

Ueber die Constitution des Cholesterins, v. Const. Zwenger.

Nach einer Untersuchung, welche von Zwenger über die Constitution des Cholesterins angestellt ist, ist das Cholesterin das Hydrat eines Kohlenwasserstoffs, der selbst als eine Verbindung von drei verschiedenen, weniger wahrscheinlich von drei isomeren oder polymeren Kohlenwasserstoffen betrachtet werden kann. Die wahrscheinlichste Formel des Cholesterins ist: C_{81} H_{69} O_3. Schwefelsäure entzieht dem Cholesterin die Elemente von 3 At. Wasser und scheidet ein Gemenge von drei Kohlenwasserstoffen ab, die den Gegenstand der vorliegenden Untersuchung ausmachen und mit den Namen a, b u. c Cholesterilin bezeichnet werden.

Setzt man zu concentrirter Schwefelsäure, die mit dem halben Volumen Wasser verdünnt wurde, während die Mischung noch 60—70° Temperatur hat, Cholesterin, und tröpfelt dann vorsichtig unter

Umrühren so lange Schwefelsäure hinzu, bis die ganze Masse des Cholesterins ihre krystallinische Beschaffenheit verloren, weich, zusammenhängend und dunkelroth geworden ist, so erzeugen sich aus dem Cholesterin drei neue feste Körper, die in Verbindung mit Schwefelsäure jene rothe Färbung hervorbringen. Es wird hierbei weder schweflige Säure noch sonst ein Gas frei, die zersetzte Masse enthält ausser unzersetztem Cholesterin hauptsächlich nur jene drei Körper. Durch Zusatz von vielem Wasser verschwindet nach kurzer Zeit die rothe Farbe, die Masse wird weiss oder gelblich und quillt, je nach dem kürzeren oder längeren Einwirken der Schwefelsäure, mehr oder weniger auf. Durch Auswaschen kann die Schwefelsäure ziemlich vollständig entfernt werden. Die abfiltrirte Schwefelsäure ist farblos und enthält nur Spuren von organischer Materie gelöst.

Nach wiederholtem Ausziehen des zersetzten Cholesterins mit Aether bleibt a Cholesterilin ungelöst zurück, b und c Cholesterilin sind in der Aetherlösung enthalten. Durch Zusatz von Alkohol zu dieser Lösung werden beide als eine gelbe harzige Masse gefällt, während das unzersetzt gebliebene Cholesterin in Auflösung bleibt. Löst man den Niederschlag nochmals in Aether, so bleibt beigemengtes a Cholesterilin grösstentheils ungelöst zurück. Beim sehr langsamen freiwilligen Verdunsten dieser ätherischen Lösung in einem schmalen, hohen Gefässe scheidet sich zuerst das b Cholesterilin krystallinisch daraus ab, während das c Cholesterilin sich erst später als eine harzartige Masse niederschlägt. Durch öfteres Umkrystallisiren aus heissem Aether wird das b Cholesterilin rein erhalten. Das c Cholesterilin endlich kann durch Auflösen in kaltem Aether, worin es sehr leicht löslich ist, sodann durch Fällen der ätherischen Lösung mit Alkohol und abermaliges Lösen in Aether, leicht rein gewonnen werden. Es ist in Wasser unlöslich und schwerlöslich in Alkohol. Von ätherischen und fetten Oelen wird es in der Wärme mit Leichtigkeit gelöst.

a Cholesterilin ist, nach dem angegebenen Verfahren dargestellt, ein weisser oder etwas gelblicher erdiger Körper. Befeuchtet erscheint er mehr gelblich. Es ist in Wasser unlöslich, in Weingeist kaum löslich. In kaltem Aether löst es sich nur in geringer Menge, kann aber aus seiner Lösung in siedendem Aether krystallisirt erhalten werden. In der Wärme löst es sich auch in flüchtigen Oelen, aus der Lösung in Terpentinöl kann man es in kleinen feinen, schwachglänzenden, weissen Nadeln, die einen Stich ins Gelbliche haben, krystallisiren lassen. Eine in der Wärme gesättigte Lösung dieses Körpers in Terpentinöl erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Das a Cholesterilin ist geruch- und geschmacklos u. leichter als Wasser. Von Chlor wird es bei gewöhnlicher Temperatur schon zersetzt; concentrirte Schwefelsäure verbindet sich damit zu einer braunröthlichen, weichen, harzigen Masse; durch Aether oder Wasser wird diese Verbindung leicht zerlegt und, wenn die Schwefelsäure nicht zu lange einwirkte, grösstentheils wieder unverändert abgeschieden. Von gewöhnlicher Salpetersäure wird es nur schwer, von rauchender Salpetersäure leichter zersetzt, es bläht sich hierbei

schaumartig auf und das Endproduct der Oxydation scheint hauptsächlich Redtenbacher's Cholesterinsäure zu sein.

Das a Cholesterilin kann kaum ohne Zersetzung geschmolzen werden, nur bei sehr kleinen Mengen und schnellem Erhitzen gelingt es zuweilen; vor dem Schmelzen wird es gelb und das geschmolzene erstarrt beim Erkalten zu einer gelblich gefärbten, durchsichtigen, amorphen, spröden Masse. Der Schmelzpunct liegt bei ungefähr 240°. Die Analyse gab:

	I.	II.	Mittel.
C	88,22	87,89	88,05
H	12,15	12,04	12,09
	100,37	99,93	100,14.

b Cholesterilin bildet, aus heisser Aetherlösung krystallirirt und gereinigt, weisse, stark glänzende Blättchen, oder bei freiwilligem Verdunsten seiner Lösung in Aether feine weisse Nadeln. Es ist in Wasser unlöslich, in Weingeist nur spurenweise, in warmem Aether ziemlich leicht löslich. Auch in flüchtigen Oelen löst es sich in der Wärme ziemlich leicht auf. Es schmilzt bei ungefähr 255° zu einer farblosen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen, glänzenden durchscheinenden Masse. Erhält man es längere Zeit im Schmelzen, oder erhitzt man es sehr langsam bis zum Schmelzpuncte, so tritt Zersetzung ein, es färbt sich unter Entwickelung von anderen Kohlenwasserstoffen gelb und krystallisirt dann beim Erkalten entweder gar nicht mehr, oder nur theilweise. Es ist geruch- und geschmacklos und leichter als Wasser. Schwefelsäure vereinigt sich damit zu einer dunkelrothen, harzigen, leicht zerlegbaren Masse, welche sich theilweise in der freien Schwefelsäure löst, die dadurch beim auffallenden Lichte im Anfange smaragdgrün und später dunkelgrün und beim durchfallenden Lichte dunkelroth gefärbt erscheint. Die Verbindung des a Cholesterilins mit Schwefelsäure löst sich zwar auch in freier Schwefelsäure, die Farbe ist aber beim auffallenden Lichte schmutzig dunkelgrün und beim durchfallenden Lichte dunkelbraun. Die Analyse des b Cholesterilins gab:

	I.	II.	Mittel.
C	88,25	88,33	88,29
H	12,11	12,25	12,18
	100,36	100,58	100,47.

c Cholesterilin kann man nicht krystallisirt erhalten. Nach dem Verdunsten seiner Lösung in Aether bleibt es als gelbe harzartige Materie zurück. Aus einer sehr verdünnten ätherischen Lösung wird das c Cholesterilin durch Zusatz von Weingeist als ein schwach gelblich gefärbtes, beinahe weisses Pulver gefällt, das unter dem Mikroskope keine Spur von krystallinischer Beschaffenheit erkennen lässt. Gegen Chlor, Salpetersäure, Schwefelsäure verhält es sich ähnlich wie die vorhergehenden Kohlenwasserstoffe, und ist auch wie diese ohne Geruch und Geschmack und leichter als Wasser. Das c Cholesterilin ist in kaltem Aether, in erwärmten fetten und flüch-

tigen Oelen leicht, in Weingeist schwer, in Wasser nicht löslich. Es schmilzt in dünnen Schichten bei 127°, und erstarrt zu einer amorphen, durchsichtigen, spröden, schwach gelblich gefärbten Masse. Es kann nicht sublimirt werden. Bei der trocknen Destillation verwandelt es sich grösstentheils in ein ätherisches Oel von nicht unangenehmem, aromatischem Geruch, und im Rückstande bleibt eine nur geringe Menge Kohle.

Die Analyse gab:

	I.	II.	Mittel.
C	87,98	87,87	87,92
H	11,96	12,02	11,99
	99,94	99,89	99,91.

Es ist besonders zu bemerken, dass die drei beschriebenen Körper stets zu gleicher Zeit auftreten, wenn Schwefelsäure auf Cholesterin einwirkt. Bei vielfach abgeänderter Darstellung, selbst wenn die Schwefelsäure nur so schwach eingewirkt hatte, dass der grösste Theil des Cholesterins unzersetzt geblieben war, konnten alle drei nachgewiesen werden, und es scheint, dass eben diese Kohlenwasserstoffe constant primäre Zersetzungsproducte des Cholesterins sind, weil keiner von den unter dem Namen Cholesterilin zusammen gefassten Körper durch Schwefelsäure in einen anderen übergeführt werden konnte.

Was die Zusammensetzungen des a, b u. c Cholesterilins anbetrifft, so liegen sie, wie obige Analysen zeigen, einander sehr nahe. Im Zusammenhange mit den Resultaten der vorhandenen Analysen vom Cholesterin, was in neuerer Zeit von Marchand und von Schwendler und Meissner untersucht wurde, scheinen folgende Atomverhältnisse für Cholesterin und die Cholesteriline, denen die berechneten Procentzahlen nachgesetzt sind, die wahrscheinlichsten zu sein:

	Cholesterin.				Cholesterilin nach Zwenger.					
	March.	Schw. u. Meiss.								
C	83,79	84,12	81	83,93	32	88,07	22	88,00	27	88,04
H	11,99	12,03	69	11,91	26	11,93	18	12,00	22	11,96
O	4,22	3,85	3	4,16						
	100,00	100,00		100,00		100,00		100,00		100,00.

Mit der Formel $C_{81}\ H_{69}\ O_3$ des Cholesterins stimmt auch die Analyse der von Schwendler und Meissner untersuchten Verbindung des Cholesterins mit Wasser gut überein. Diese Chemiker fanden 2,80 p. c. Wasser, wobei durch zu starkes Trocknen ein geringer Verlust statt gefunden hatte. Die Formel $C_{81}\ H_{69}\ O_3 + 2\ HO$ erfordert 3,00 p. c. Wasser.

Sieht man die oben gegebene Formel als genügend an, so kann die Bildung jener mit dem Namen Cholesterilin bezeichneten drei Kohlenwasserstoffe einfach durch Verlust von Wasser, das die Schwefelsäure dem Cholesterin entzog, nach folgender Gleichung erklärt werden:

$$C_{81}\ H_{69}\ O_3 = C_{32}\ H_{26} + C_{22}\ H_{18} + C_{27}\ H_{22} + 3\ HO.$$

Bei der geringen Differenz der procentischen Zusammensetzungen vom a, b u. c Cholesterilin können diese Formeln indessen nur dann als wahrscheinlich gültige betrachtet werden, wenn man sie überhaupt als verschieden, nicht blos als isomere oder polymere, ansehen will. Auch kann man wegen der grossen Annäherung der berechneten Procentzahlen aller drei Formeln nicht wohl angeben, welche dieser Formeln einem einzelnen der mit a, b u. c. Cholesterilin bezeichneten Körper zukommt. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI. S.* 5—13.)

Ueber den *Liquor Plumbi hydrico-acetici*, von Dr. Mohr.

Nach der neuen preuss. Pharmakopöe ist zur Bereitung des Bleiessigs geglühte Bleiglätte statt der gemeinen käuflichen vorgeschrieben, wodurch das Präparat hinsichtlich seines Bleigehaltes bestimmter und unabhängig von dem Kohlensäuregehalt derselben wird, den man in jeder Glätte, namentlich in solcher, die nass gemahlen, geschlämmt und getrocknet wurde, findet. Da nun das kohlensaure Bleioxyd nicht vom Bleizucker gelöst wird, so ist der daran gebundene Theil des Oxyds für das Präparat verloren.

Da man gepulverte Glätte durch den Handel beziehen kann, so kommt es, um möglichst vortheilhaft zu arbeiten, nur darauf an, das Schmelzen derselben, indem man sie zur Austreibung der Kohlensäure erhitzt, zu verhüten, was in Tiegeln nicht gut bewerkstelligt werden kann. Mohr empfiehlt folgendes Verfahren. Man nimmt einen eisernen Grapen mit flachem Boden, wie er zur Bereitung der Benzoësäure empfohlen worden ist, oder eine grosse Eisenplatte, und erhitzt sie mit Feuer von trocknem Holze. Man streut 8—10 Unzen Bleiglätte auf das Eisen aus und erhitzt letzteres zum Dunkelrothglühen, wodurch, wenn man das Bleioxyd oft mit einem Eisenbleche oder einen Eisenspatel umrührt, alle Kohlensäure ausgetrieben wird, ohne dass die Glätte schmilzt. Die unteren Schichten der Glätte nehmen dabei durch einen geringen Gehalt an Mennige eine dunkelbraune Farbe an. Wenn während des Umrührens alle Glätte an dieser Färbung Theil genommen hat, ist die Zersetzung des kohlensauren Bleioxyds vollständig. Hat man sich davon durch Auflösen einer von der Oberfläche genommenen Probe in Salpetersäure überzeugt, indem in diesem Falle kein Aufbrausen mehr entstand, so hat man von Kohlensäure freies Bleioxyd ohne Veränderung seines Zustandes vor dem Glühen. Man wiederholt die Arbeit, und kann in einem Vormittage leicht 5—6 Pfd. Glätte verarbeiten, die man dann in gut mit Korkstöpseln zu verschliessenden Gefässen aufbewahrt.

Ein sehr feines und sehr löslich es Bleioxyd erhielt Mohr als er Bleiweiss auf solche Weise zersetzte, die Kohlensäure wurde vollständig ausgetrieben.

Die Wichtigkeit, auf den Kohlensäuregehalt der für pharmaceutische Präparate bestimmten Glätte zu achten, worauf schon früher

Herzog aufmerksam gemacht hat, ergiebt sich auch noch aus einem von Mohr angestellten Versuche. Eine Glätte verlor nämlich durch Glühen 4,64 p. c. an Gewicht (Wasser und Kohlensäure), wovon 4,1 p. c. der Kohlensäure zukam. Diese Menge entspricht aber 26,2 p. c. Bleiweiss, also etwa ⅛ des Gewichtes der Glätte, welche Menge für die Bleiessigbereitung verloren sein würde. Bei der Bereitung des Bleiessigs bringt man die vorgeschriebenen Mengen Glätte und unzerstossenen Bleizucker in einen Kolben, und übergiesst sie mit der Hälfte des vorgeschriebenen Wassers. Bei Anwendung von Wärme ist die Wirkung in kurzer Zeit vollendet, worauf man die andere Hälfte Wasser hinzufügt und filtrirt. Die Pharmakopöe schreibt die Anwendung der Wärme nicht vor. Man verfährt für die Praxis zweckmässig, wenn man die Ingredienzien in ein perpetuelles Standgefäss bringt und nach Bedürfniss nachträgt, während man den zum Gebrauch bestimmten Bleiessig in ein zweites Standgefäss aus diesem ersteren abfiltrirt. Die nach Mohr bereitete geglühte Glätte hinterlässt nach der Behandlung mit Bleizucker nicht einen weissen, sondern glättefarbigen Rückstand, die gröberen und langsam sich lösenden Partikeln der gepulverten Glätte. (*Archiv der Pharm.* 2. *R. Bd. LIV. S.* 160—165.)

Kleinere Mittheilungen.

Eiterung befördernde Pomade, von St. Pois de Dubouais. Die Dubouais'sche Salbe wird zu Bordeaux bei Louis Brondeau verkauft. Sie ist auf Veranlassung der medicinischen Facultät zu Pavia von einer Commission untersucht. Das vom Referent Catanei di Momo berichtete Resultat läuft dahin, dass der wirksame Bestandtheil Cantharidin ist. Man hat nach den ermittelten Fetten die Dubouais'sche Salbe in folgender Vorschrift nachgeahmt: 3 Unz. Canthariden werden als gröbliches Pulver mit 12 Unz. Olivenöl ausgezogen. Von diesem Auszuge werden 80 Th. mit 68 Th. Cacaobutter und 12 Th. weissen Wachses zusammengeschmolzen. Man setzt dazu noch 2 Th. gewöhnlicher Salbe. Das Präparat erregte bei schon vorhandener Eiterung kranker Personen verschiedenen Alters und Geschlechts eine reichliche und gutartig verlaufende Vermehrung derselben, ohne besonderen Schmerz oder sonstige unangenehme Nebenwirkungen zu äussern. (*Buchn. Rep.* 2. *R. Bd. XLIX. S.* 74—75.)

Auflöslichkeit einiger kohlensaurer Erden und Metalloxyde in kohlensaurem Wasser, nach Lassaigne. Die folgenden Zahlen geben die Löslichkeit verschiedener kohlensaurer Erden und Metalloxyde in Wasser, das bei + 10° u. 0,755 m. Barometerstand mit Kohlensäure gesättigt war, an. Der kohlensaure Kalk löste sich zu $^1/_{1136}$ in solchem Wasser, wenn dasselbe aber auf 0° abgekühlt war, zu $^1/_{1428}$. Aus dem Verhältniss der vom Kalke gebundenen Kohlensäure zu der freien ergab sich in zwei übereinstimmenden Versuchen, dass es als sechsfach kohlens. Salz $CaO + 6\ CO_2$ gelöst war. Der kohlensaure Baryt bildet in kohlensaurem Wasser ein diesem entsprechendes Salz = $BaO + 6\ CO_2$ und löst sich zu $^1/_{830}$. 1 Th. kohlensaures Wasser löst ferner: vom kohlens. Strontian $^1/_{833}$, vom

einfach kohlens. Manganoxydul $^1/_{358}$ (als MnO + 3 CO_2), vom kohlens. Silberoxyd $^1/_{981}$, vom kohlens. Zinkoxyd $^1/_{1424}$, vom kohlens. Kupferoxyd $^1/_{3333}$ und vom kohlensauren Bleioxyd $^1/_{7144}$. (*Journ. de Chim. méd. 3. Sér. T. IV. p.* 312—317.)

Bestimmung des Gewichtes von einem Liter Luft und der Dichtigkeit des Quecksilbers, von V. Regnault. Das Gewicht von einem Liter Luft ist von Biot und Arago 1806 mit der möglichsten Sorgfalt zu Paris = 1,299541 bestimmt. Die in neuerer Zeit gemachten Erfahrungen machten es nöthig, diese Zahl zeitgemäss zu vervollkommnen. Regnault hat daher dieses Gewicht von Neuem und zugleich auch die Dichte des Quecksilbers ermittelt. Nach seinen Bestimmungen wiegt:

1 Liter Luft bei 0° und 0,760 m.	1,293187 Grm.
1 Liter Wasser beim Maximum der Dichte	1000,000000 -
1 Liter Quecksilber bei 0°	13595,930000 -

Das Gewichtsverhältniss zwischen Quecksilber und Luft bei 0° und 0,760 m. ist daher zu Paris = 10513,5. Im Niveau des Meeres und unter der Breite 45° wird dieses Verhältniss 10517,3. (*Poggend. Ann. Bd. LXXIV. S.* 202—213.)

Analyse eines Braunsteins von Krettnich, von E. Riegel. Eine reine Probe schön krystallisirten Krettnicher Braunsteins gab bei der Analyse:

Manganoxydul	84,40	86,00
Sauerstoff	11,50	11,65
Kupferoxyd	Spur	Spur
Eisenoxyd	0,54	0,40
Unlösliches Gestein	2,06	0,71
Wasser	1,10	1,40
	99,60	100,16.

(*Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XVI. S.* 319.)

Notiz über das Vorkommen des Harnstoffs im Auge, von Wöhler. Millon hat kürzlich (s. dies. Jahrg. S. 192) nachgewiesen, dass im *Humor vitreus* des Auges Harnstoff vorkommt. Wöhler bestätigt diese Angabe. Bei Behandlung von 50 Kalbsaugen liess sich Harnstoff mit Sicherheit nachweisen. (*Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. LXVI. S.* 128.)

3) Die Eröffnung der Versammlung findet am Morgen des 11. Sept. um 9 Uhr in dem noch [illegible] Locale statt.

4) Da zur Einleitung ein vorläufiger Geschäftsführer nothwendig ist, so wird sich der unterzeichnete Oberdirector des norddeutschen Apotheker-Vereins erlauben, als solcher die Versammlung zu eröffnen.

Es findet aber sodann:

5) Die Wahl des Geschäftsführers und seines Stellvertreters, so wie die zweier Schriftführer für diesen Congress durch Abstimmung mittels Stimmzettel oder Acclamation, je nach dem Beschlusse der Versammlung, statt. Darauf leitet der erwählte erste Geschäftsführer

6) die Prüfung des vorläufigen Programms ein, welche, so wie alle fernere Berathung, in parlamentarischer Weise stattfindet.

7) Als Hauptpuncte der Reformvorschläge werden nach vorläufiger Prüfung folgende empfohlen: Vertretung der Pharmacie in allen Behörden, wo Medicinal-Angelegenheiten berathen, geprüft und darüber Beschlüsse gefasst werden. Es ist dabei vorzüglich ins Auge zu fassen, dass als Haupthinderniss der Entwickelung der praktischen Pharmacie die Unkenntniss pharmaceutischer Verhältnisse bei den Medicinal-Behörden angesehen werden muss, da diese bisher nur aus Juristen und Aerzten bestanden. Diesem für die Pharmacie ungünstigen Umstande kann und muss abgeholfen werden:

a) durch Anstellung praktischer Pharmaceuten überall da, wo Medicinal-Angelegenheiten verhandelt werden, und ferner

b) durch begutachtende Vereine der übrigen Apotheker.

Eine auf diese Weise gebildete Medicinal-Verwaltung, d. h. aus Aerzten, praktischen Apothekern und Thierärzten, unter Beirath eines Juristen, welcher letztere nur das Formelle, nicht das Wesentliche zu begutachten hat, würde die Verfassung und Verwaltung der Medicinal-Angelegenheiten ordnen. Diese würde dann die Anforderungen, welche an die Apotheker vom Staate zu stellen, so wie die Gewährungen des Staates für die geforderten Leistungen zu bestimmen haben. Kürzlich zusammengefasst es folgende:

a) Ausbildung der Apotheker: Vorbildung, Lehr-, Conditions-, Studienzeit, Prüfungen, Staatsprüfung.

b) Verwaltung der Apotheken: Einrichtung; Darstellung und Halten der Medicamente; Pharmakopöe; Dispensiren; Receptur-Handverkauf; Gifthandel; Revision der Apotheken.

c) Vollkommener Schutz in dem Detailverkauf der Medicamente; Real-Personal-Concessionen, durch welche er beschützt wird.

d) Taxe, als Entschädigung für alle geforderten Leistungen.

Eine an alle deutschen Regierungen zu richtende Petition, in welcher die im Congresse gefassten Beschlüsse ausführlicher dargestellt und motivirt werden, unter Hinweisung auf die vorläufige Denkschrift unseres Vereins soll eine übereinstimmende Medicinalordnung der pharmaceutischen Angelegenheiten für das gesammte Deutschland anstreben.

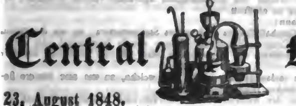
Nach der Sitzung soll ein gemeinschaftliches einfaches Mahl die Theilnehmer vereinigen und daran vorbereitende Besprechungen für die ferneren Berathungen sich knüpfen.

Im Namen des Directoriums des norddeutschen Apotheker-Vereins.

Dr. Bley, Oberdirector. **Dr. Meurer,** Ehren- u. Vicedirector. **Rohde,** Kreisdirector.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld in Leipzig.

Pharmaceutisches Central Blatt.



23. August 1848. № 37.

Redaction: Dr. W. Knop.

Untersuchung über die flüchtigen Basen, v. A. W. Hofmann.

Hofmann hat eine Reihe gepaarter Verbindungen von organischen Basen dargestellt, in welchen das Atomgewicht der ursprünglichen Base mit einem Aeq. Cyan zu einer neuen Base vereinigt ist. Solche Verbindungen geht das Anilin, Toluidin und Cumidin mit Cyan ein, wodurch die neuen Basen Cyanilin, Cyanotoluidin und Cyanocumidin entstehen. Erstere Basen nehmen unter gewissen Umständen direct das Cyangas auf, ohne dass Wasserstoff dafür austritt, und behalten in den durch die Paarung mit Cyan entstandenen neuen Basen ihr Sättigungsvermögen für Säuren unverändert bei. Die Salze dieser neuen Basen scheinen dieselben Reihen zu bilden, wie die der ursprünglichen, sie sind indessen leichter zersetzbar und die abgeleiteten Basen schwächer als die ursprünglichen.

Cyanilin, $C_{14}\ H_7\ N_2 = Cy, C_{12}\ H_7\ N$. Cyangas wird vom Anilin unter Wärmeentwickelung absorbirt. Wenn das Gas eine Zeit lang durch die farblose Flüssigkeit hindurchgegangen ist, nimmt diese eine gelbe Farbe an und wird zuletzt dunkelbraun und undurchsichtig. Während man zu Anfang den Geruch der Blausäure bemerkt, hat sie schliesslich den Geruch des Cyans. Wenn man das Gefäss zu dieser Zeit zukorkt und 12 Stunden lang stehen lässt, so verschwindet der Geruch des Cyans und die Flüssigkeit riecht stark nach Blausäure, und es haben sich während dieser Zeit eine Menge Krystalle ausgeschieden. Wendet man statt des reinen Anilins eine

Auflösung desselben in Weingeist an, so bleibt der Vorgang derselbe, doch sind die auf letzterem Wege gebildeten Krystalle reiner und vollkommner. Ganz wasserfreies Anilin erstarrt durch die Behandlung mit Cyangas zu einer dunklen Masse, die sehr schwierig zu reinigen ist.

Die ausgeschiedenen Krystalle sind, namentlich wenn man einen grossen Ueberschuss von Cyangas anwandte, ein Gemenge von verschiedenen Körpern, unter welchen indessen zwei die vorherrschenden Producte sind. Lässt man das Cyangas hingegen nur so lange einwirken, bis die Flüssigkeit stark darnach riecht, so erhält man der Hauptsache nach, nur eine einzige Substanz, das Cyanilin, was mit nur geringen Mengen anderer Producte verunreinigt ist.

Reinigung des Cyanilins. Um dieses rohe und stark gefärbte Anilin zu reinigen, wird es wiederholt mit Weingeist gewaschen, worin es fast unlöslich ist. Besser ist es indessen, die Krystalle, nachdem sie ein- bis zweimal mit Weingeist ausgewaschen wurden, in verdünnter Schwefelsäure aufzulösen, wobei, je nach der Dauer der Einwirkung von Cyan, mehr oder weniger von einem rothen krystallinischen Pulver zurückbleibt. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure hat eine gelbe Farbe, die durch Thierkohle nur wenig verändert wird. Setzt man Ammoniak dazu, so fällt sogleich ein flockiger, etwas gelblicher Niederschlag von Cyanilin nieder, was zugleich die basische Natur dieser Verbindung darthut. Um auch noch die letzten Antheile der beigemengten Stoffe zu entfernen, löst man den getrockneten Niederschlag in siedendem Weingeist, woraus sich das Cyanilin bei geringer Abkühlung in glänzenden schillernden Blättchen absetzt.

Zusammensetzung des Cyanilins. Das Cyanilin verbrennt äusserst schwierig, und es gehen leicht Dämpfe in das Chlorkaliumrohr über, die darin einen krystallinischen Beschlag bilden, weshalb man sehr lange Verbrennungsröhren dazu anwenden muss. Der Stickstoffgehalt, der sich einerseits schon aus dem Verluste bei der Verbrennung ergab, wurde ausserdem noch direct bestimmt. Bei der Behandlung mit Natronkalk erhält man nicht den ganzen Stickstoffgehalt als Ammoniak, es entweicht wie bei anderen Anilinverbindungen Anilin. Allein man kann dieses Anilin ebenso wie das Ammoniak mittels Platinchlorid bestimmen, da das Anilinplatinchloriddoppelsalz sich mit einem Gemisch von absolutem Aether mit einigen Tropfen Weingeist ohne Verlust waschen und vom überschüssig hinzugesetzten Platinchlorid befreien lässt. Da ferner die Platinchloridverbindungen des Ammoniaks und Anilins beide dieselbe Menge Stickstoff auf eine gewisse Menge Platin enthalten, so kann der Stickstoffgehalt unmittelbar aus dem Gemenge beider Doppelsalze gefunden werden, indem man das Platin darin bestimmt. Die Stickstoffbestimmungen nach der Methode von Dumas (ohne Anwendung der Luftpumpe) gaben hier, wie gewöhnlich, einen etwas zu grossen Stickstoffgehalt. Die Resultate der Analysen sind folgende:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Best. n. Dumas.	Mit Natronkalk.		
C	70,77	71,14	70,06	70,15	70,69	70,84	—	—	14 — 84	70,58
H	6,48	6,19	6,02	6,31	6,26	6,18	—	—	7 — 7	5,88
N	—	—	—	—	—	—	24,15	23,40	2 — 28	23,54
									119	100,00.

Drei sehr gut übereinstimmende Bestimmungen des Platins in dem weiter unten beschriebenen Platinchloriddoppelsalze des Cyanilins ergaben das Atomgewicht 119,28; eine Goldbestimmung in einem Goldchloriddoppelsalze 118,54, welche Zahlen dem berechneten sehr nahe kommen.

Es ist vorhin angegeben, dass sich bei der Darstellung des Cyanilins Blausäure entwickelt. Diese Reaction ist aber secundär und das Cyan tritt nicht als Substitut des Wasserstoffs, wie das Iod und Brom im Iod- und Bromanilin, mit in die Zusammensetzung des Anilins ein, das Cyanilin entsteht vielmehr durch directe Verbindung von 1 At. Cyan mit 1 At. Anilin. Denn die Formel $C_{14} H_6 N_2$ würde 71,28 Kohlenstoff, 5,08 Wasserstoff und 23,74 Stickstoff erfordern, welche Zahlen mit den oben angeführten nicht übereinstimmen.

Eigenschaften des Cyanilins. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol erscheint das Cyanilin in kleinen dünnen krystallinischen Platten, die einen eigenthümlichen Silberglanz besitzen, vollkommen farblos sind und weder Geruch noch Geschmack haben. Der geringen Löslichkeit der Substanz wegen erhält man nur kleinere Krystalle. In Aether, Holzgeist, Schwefelwasserstoff, Benzol, fetten und ätherischen Oelen löst es sich nicht besser wie in Weingeist. Es ist in Wasser ganz unlöslich und nicht ohne zersetzt zu werden flüchtig. Bei einer Temperatur von 210—220° C. schmilzt es zu einem gelben Oele, das beim Abkühlen eine krystallinische Structur annimmt. In diesem geschmolzenen Zustande ist es schwerer als Wasser, während die Krystalle auf Wasser schwimmen. Erhitzt man die Substanz noch etwas über ihren Schmelzpunct, so wird sie vollkommen zersetzt. Aus der braunen Masse steigen Dämpfe von Anilin und Cyanammonium auf, die eine geringe Menge von mechanisch mit fortgerissenem Cyanilin enthalten. Auch unter Mitwirkung von Wasserdampf kann man diese Base nicht unzersetzt verflüchtigen. Die Lösungen des Cyanilins sind neutral.

Das Cyanilin hat nicht mehr die Eigenschaften des Anilins oder die des Brom- oder Chloranilins. Seine Lösung macht auf einem Holzstückchen keinen gelben Fleck, und unterchlorigsaurer Kalk oder verdünnte Chromsäure sind darauf ohne Wirkung.

Cyanilinverbindungen. Die Bereitung der Cyanilinsalze hat einige Schwierigkeiten, weil die Base, sobald sie in Säuren gelöst ist, gewisse Metamorphosen eingeht, wobei sich das Cyan mit den Elementen des Wassers vereinigt, während Anilin frei wird. Weniger tritt eine solche Umwandlung ein, wenn die Salze möglichst schnell in eine feste Form gebracht werden können, weshalb die Darstellung

der schwer löslichen am leichtesten gelingt. Die Constitution der Cyanilinsalze ist der der Anilinsalze ähnlich, die ersteren Salze können in der That als mit Cyan gepaarte Anilinverbindungen betrachtet werden. Indessen gelang es niemals, Salze des Anilins mit hineingeleitetem Cyan zu verbinden. Salpetersaures Anilin wird durch hinzugeleitetes Cyan nicht verändert, salzsaures giebt damit aber verschiedene Producte, die in der Folge beschrieben werden sollen.

Salzsaures Hydrocyananilin, Cy, $C_{12}H_7N + HCl$. In concentrirter Salzsäure ist die Base fast unlöslich, dagegen löst sie sich leicht in verdünnter. Aus letzterer Lösung kann man aber das Salz nicht darstellen. Die Krystalle, die sich beim Abdunsten daraus absetzen, sind meistens ein Gemenge von verschiedenen Zersetzungsproducten, die nur noch Spuren von Cyanilin enthalten, wenn die Lösung nicht zu sehr verdünnt war; zugleich findet sich darunter stets eine Substanz, die einen eigenthümlichen Geruch hat, und Jedem, der mit Anilinsalzen gearbeitet hat, bei deren verschiedener Behandlung sie gleichfalls erscheint, hierdurch bekannt ist.

Leicht erhält man das salzsaure Cyanilin, wenn man zu einer siedend filtrirten Cyanilinlösung in verdünnter Salzsäure, während sie noch heiss ist, ein gleiches Volum rauchender Salzsäure hinzusetzt. Die ursprünglich gelbe Lösung wird durch diesen Zusatz farblos und setzt bald eine grosse Menge Krystalle von reinem salzsaurem Cyanilin ab. Dieses Salz ist in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich, es kann, wiewohl nur mit bedeutendem Verluste, aus solchen Lösungen umkrystallisirt werden. Die Lösung in Wasser hat einen bemerkenswerth süssen Geschmack. Durch Zusatz von concentrirter Salzsäure zu dieser Lösung wird die Base so vollständig gefällt, dass in der Lösung kaum noch etwas bleibt. Setzt man zu der Lösung des salzsauren Cyanilins eine wässrige Anilinlösung hinzu, so wird Cyanilin frei, erstere Base ist daher schwächer als die letztere. Trocknes salzsaures Cyanilin kann lange aufbewahrt werden, ohne dass es sich zersetzt, feuchtes wird in Wasser unlöslich und in ganz andere Producte verwandelt. Die Analysen dieses Salzes sind folgende:

C	54,02	—	—	—	—	14	=	84,0	54,01
H	5,45	—	—	—	—	8	=	8,0	5,14
N	—	—	—	—	—	2	=	28,0	18,03
Cl	—	22,53	22,91	22,93	22,82	1	=	35,5	22,82
								155,5	100,00.

Bromwasserstoffsaures Cyanilin, Cy, $C_{12}H_7N, HBr$. Alles, was vorhin vom salzsauren Cyanilin gesagt wurde, gilt auch vom bromwasserstoffsauren, nur erhält man dieses durch den Zusatz der conc. Säure noch leichter krystallinisch. Die Analyse gab:

C	42,33	14	=	84,00	42,35
H	4,05	8	=	8,00	4,03
N	—	2	=	28,00	14,14
Br	39,21	1	=	78,26	39,47
				198,26	100,00.

Iodwasserstoffsaures Cyanilin, Cy, C_{12} H_7 N, H I, ist der vorigen Verbindung sehr ähnlich, zersetzt sich leicht an der Luft und scheidet Iod aus.

Von den Cyanilinsalzen den Sauerstoffsäuren wurde nur das salpetersaure, das schwer löslich ist, erhalten. Das schwefelsaure und das oxalsaure Salz ist leicht löslich, beide Salze zersetzen sich beim Eindampfen der Lösungen.

Salpetersaures Cyanilin, Cy, C_{12} H_7 N, H N O_6. Das Cyanilin löst sich leicht in siedender verdünnter Salpetersäure. Beim Erkalten scheidet sich das salpetersaure Salz in langen weissen Nadeln aus, die, ohne zersetzt zu werden, in Wasser gelöst und umkrystallisirt werden können. Das Salz enthält gleiche Atome Cyanilin und Salpetersäurehydrat. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurden folgende Resultate erhalten:

C	46,27	46,48	14	=	84	46,15
H	4,80	4,47	8	=	8	4,39
N	—	—	3	=	42	23,07
O	—	—	6	=	48	26,39
					182	100,00.

Dieses Salz bildet mit salpetersaurem Silber ein Doppelsalz.

Cyanilin-Platinchloridverbindung, Cy, C_{12} H_7 N, H Cl + Pt Cl_2. Mischt man eine siedende Lösung von Cyanilin in concentrirter Salzsäure mit Platinchlorid, so erhält man beim Erkalten der Flüssigkeit Krystalle dieses Doppelsalzes als schöne orangegelbe Nadeln, die durch Waschen mit Aether rein werden. Analysen, die mit Substanz verschiedener Bereitung angestellt waren, ergaben:

C	25,93	25,93	—	14	=	84,00	25,83
H	2,41	2,59	—	8	=	8.00	2,46
N	—	—	—	2	=	28,00	8,61
Cl	—	—	—	3	=	106,00	32,76
Pt	30,23	30,22	30,51	1		98,68	30,34
						325,18	100,00.

Die Lösung dieses Doppelsalzes zersetzt sich ebenso leicht wie die eines einfachen Cyanilinsalzes. Wenn man zu verdünnte Lösungen anwandte, so wurden öfters gar keine Krystalle erhalten. Bei langsamem Verdunsten solcher Lösungen setzte sich dann das entsprechende Anilinplatindoppelsalz, und bei weiterem Abdunsten Chlorplatinsalmiak in octaëdrischen Krystallen ab. In den meisten Fällen wurde hierbei ein Gemenge beider Doppelsalze mit verschiedenen anderen Producten erhalten.

Cyanilin-Goldchloridverbindung, Cy, C_{12} H_7 N, H Cl + Au Cl_3, erhält man durch Fällen einer alkoholischen oder salzsauren Cyanilinlösung mit Goldchlorid als gelben Niederschlag, der in Aether löslich ist. Aus der Aetherlösung kann man ihn durch Verdunsten krystallisirt erhalten, doch ist er in diesem Falle mit dem entsprechenden Anilindoppelsalze verunreinigt, und in der Auflösung findet man noch andere Zersetzungsproducte. Löst man den

Niederschlag in noch feuchtem Zustande in Aether, so wird er ganz zersetzt, und es scheiden sich beim Abdunsten nur Krystalle der Anilinverbindung aus, die in Aether unlöslich ist. Bei der Analyse dieses Doppelsalzes fand man einen Goldgehalt von 42,92 p. c. Die Rechnung nach obiger Formel erfordert 42,87 p. c. Gold. Im Folgenden sind alle analysirten Cyanilinverbindungen zusammengestellt.

Cyanilin	$Cy, C_{12} H_7 N$
Chlorwasserstoffs. Cyanilin	$Cy, C_{12} H_7 N + H\ Cl$
Bromwasserstoffs. Cyanilin	$Cy, C_{12} H_7 N + H\ Br$
Salpetersaures Cyanilin	$Cy, C_{12} H_7 N + H\ NO_6$
Platindoppelsalz	$Cy, C_{12} H_7 N + Pt\ Cl_2$
Golddoppelsalz	$Cy, C_{12} H_7 N + Au\ Cl_3$.

Das im Vorigen beschriebene Verhalten des Anilins gab Veranlassung, auch andere Basen in derselben Weise zu behandeln. Das Ammoniak, was von den Chemikern als Typus der organischen Basen angesehen wird, lieferte unter den verschiedensten Umständen keine Verbindung der vorigen Reihe. Anders verhielten sich Cumidin und Toluidin, wie in Folgendem weiter mitgetheilt ist.

Cyanotoluidin, $C_{16} H_9 N_2 = Cy, C_{14} H_9 N$. Wenn man eine Weingeistlösung von Toluidin ebenso mit Cyangas behandelt, wie die Lösung des Anilins, so treten ganz dieselben Erscheinungen ein, die vorhin angegeben wurden. Nach wenigen Stunden setzt sich aus der rothen Lösung eine Krystallmasse ab, aus der man das Cyanotoluidin mittels Salzsäure ausziehen kann. Kali fällt aus solcher Lösung ein weisses Pulver, das man durch Auflösen in Alkohol in kleinen schillernden Plättchen, die dem Cyanilin sehr ähnlich sind, erhalten kann. Analysen wurden nicht davon gemacht, die obige Formel ergiebt sich aus der Bereitung der Substanz.

Cyanocumidin, $C_{20} H_{13} N_2 = Cy, C_{18} H_{13} N$. Diese Verbindung kann man leicht erhalten, wenn man das kürzlich von Nicholson beschriebene Cumidin in Alkohol löst und diese Lösung mit Cyan sättigt. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Verbindung in langen Nadeln aus, sie kann durch Umkrystallisiren aus Weingeist leicht gereinigt werden, worin sie sich viel leichter löst als Cyanilin. Wasser bildet in der kalten alkoholischen Lösung einen starken Niederschlag, während dieses die Alkohollösung des Cyanilins, der geringen Menge wegen, die sich löst, nur trübt. Bei einer Analyse wurden aus 0,1308 Grm. Substanz 0,3565 Kohlensäure und 0,098 Wasser erhalten, welche Zahlen der oben angegebenen Formel entsprechen.

C	74,33	20	=	120	74,53
H	8,32	13	=	13	8,07
N	17,35	2	=	28	17,40
	100,00			161	100,00.

Nicotin u. **Leucolin** scheinen zu einer ganz anderen Klasse von Körpern zu gehören, wiewohl sie dem Anilin in mancher Beziehung ähnlich sind; sie gaben weder bei Behandlung mit Cyan noch

mit manchen anderen Körpern solche Verbindungen, die denen des Anilins entsprechen würden.

Was diese gepaarten Basen allgemeiner betrifft, so ist vorauszusehen, dass diese Klasse von Körpern sehr bald erweitert werden wird. (Man vergl. S. 49 dies. Jahrg. „Ueber Hydrocyanharmalin," von Fritzsche. D. Red.) Vorläufig wird wenigstens bemerkt, dass auch durch Behandlung von Anilin mit Brom- und Chlorcyan neue Reihen von Verbindungen erhalten wurden, die offenbar zu derselben Klasse von Körpern gehören. In diesen ist das Atom des Anilins nicht blos mit Cyan, wie im Cyanilin, sondern mit noch einer anderen sehr complicirten Gruppe verbunden, deren Gewicht vielfach grösser ist als das des Anilins. (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. of London* 1848. *Vol. I. p.* 159—174.)

Ueber Alpha- und Beta-Orcin, von Stenhouse.

Stenhouse hat vor Kurzem (s. dies. Jahrg. S. 316) in einer Abhandlung über die Bestandtheile der Flechten eine leicht ausführbare Methode, Orcin darzustellen, beschrieben, wonach man es in einem vollkommen farblosen Zustande erhält. In dem Nachstehenden lehrt derselbe noch eine neue Substanz kennen, die er unter dem Namen Beta-Orcin von der ersteren, dem Alpha-Orcin, unterscheidet.

Die gewöhnliche Methode, Alpha-Orcin zu bereiten, besteht darin, dass man Lecanorsäure, Erythrinsäure, oder eine diesen ähnliche Flechtensäure, mit einem Ueberschusse von Kalk oder Baryt kocht. Das so erhaltene Orcin ist stets noch gefärbt. Man erhält es aber, wie in der früheren Abhandlung angegeben ist, rein, indem man Alpha- oder Beta-Orsellessäure oder Erythrelessäure eine halbe bis eine Stunde lang mit Wasser kocht. Es entweicht dabei Kohlensäure und nach der Concentration der Flüssigkeit scheiden sich Krystalle von reinem farblosem Orcin aus. Es ist gut, während des Eindampfens etwas Thierkohle in die Lösung zu schütten, wodurch die Tendenz der Säure, sich zu oxydiren, vermindert wird. Solches farbloses bei 15° getrocknetes Orcin gab bei der Analyse:

	Stenhouse.	Schunck.				
C	58,90	59,98	21	=	1605,135	58,98
H	6,82	7,06	15	=	187,192	7,06
O	34,28	33,96	9	=	900,000	33,96
	100,00	100,00			2692,327	100,00.

Die hier beigefügte ältere Analyse von Schunck zeigt, dass die seiner Substanz noch beigemengte färbende Materie nur in unwesentlicher Menge vorhanden war, da sie mit der des farblosen Orcins sehr gut übereinstimmt.

Das Orcin hält sein Krystallwasser sehr fest gebunden. Es kann indessen auf verschiedene Weise wasserfrei dargestellt werden, z. B. durch Sublimation, durch Trocknen bei 100° und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether, oder wenn es ungefähr 6 Monate lang im

leeren Raume über Schwefelsäure liegt. Auf diesem letzteren Wege erhält man es ohne alle Gefahr einer Zersetzung wasserfrei, es bleibt vollkommen farblos. Die folgenden Analysen sind mit solchem wasserfreien Orcin von vier verschiedenen Bereitungen angestellt:

C	68,28	67,80	68,05	68,02	21	=	1605,135
H	6,60	6,52	6,70	6,97	12	=	149,754
O	25,12	25,68	25,25	25,01	6	=	600,000
	100,00	100,00	100,00	100,00			2354,889.

Das entwässerte Orcin hat demnach die Formel $C_{21}\ H_{12}\ O_6$, das wasserhaltige $C_{21}\ H_{12}\ O_6 + 3\ HO$. Versuche, eine Bleiverbindung des Orcins darzustellen, um das Atomgewicht dieser Substanz festzustellen, scheiterten an der ausserordentlich leicht eintretenden Zersetzung des mit essigsaurem Blei aus der Lösung des Orcins gefällten Niederschlags. Der Niederschlag färbte sich sehr schnell an der Luft und verlor durch blosses Waschen immerfort von seinem Gehalte an organischer Substanz.

Beta-Orcin nennt der Verf. die Substanz, die beim Erhitzen von Usninsäure unter Verkohlung des grösseren Theiles der Säure in gelben Prismen sublimirt. Diese Säure, welche nach den in früheren Untersuchungen von Knop, Rochleder und Held und von Stenhouse bei dieser Bearbeitung gemachten Erfahrungen am allgemeinsten in der Familie der Flechten verbreitet zu sein scheint, erhält man nach Stenhouse am leichtesten, wenn man usninsäurehaltige Flechten mit Kalkmilch macerirt, und die Säure aus der Lösung des usninsauren Kalkes mittels Salzsäure niederschlägt. Man trocknet die rohe Säure und unterwirft sie der trocknen Destillation, wobei sich das Beta-Orcin zum Theil im Retortenhalse, zum Theil an den Wänden der Retorte selbst in langen gelben Krystallen absetzt. Der grösste Theil desselben ist aber in einer braunen harzigen Flüssigkeit, die in die Vorlage übergeht, aufgelöst.

Aus dieser Flüssigkeit zieht man das Orcin mittels siedenden Wassers aus. Die so erhaltene Lösung concentrirt man durch Eindampfen bis zum Syrup und lässt sie in einem flachen Gefässe stehen. Es scheiden sich nach Verlauf einiger Tage Krystalle aus, die durch wiederholtes Auflösen, Behandeln mit Kohle und Umkrystallisiren rein erhalten werden. Im reinen Zustande bilden sie harte zerreibliche Krystalle, die noch blassgelblich gefärbt und einen halben Zoll lang sind. Um das Beta-Orcin ganz farblos darzustellen, muss man es in schwachem Weingeist gelöst mit Kohle behandeln und umkrystallisiren. Aus der Lösung in Weingeist erhält man es in stärkeren, vierseitigen, an beiden Enden durch eine vierseitige Pyramide zugespitzten Prismen. Diese sind stark glänzend, hart, zerbrechlich und zolllang.

Man erhält das Beta-Orcin auch durch Kochen von Usninsäure mit kaustischen Alkalien und alkalischen Erden, doch ist es auf diesem Wege schwieriger darzustellen als durch trockne Destillation, weil das gebildete Orcin durch das Alkali selbst weiter umgewandelt

wird/ Hat man Usninsäure mit kaustischem Baryt oder Kalk gekocht, den Ueberschuss an Basis durch Kohlensäure entfernt und die Flüssigkeit abgedampft, so kann man aus dem trocknen Rückstande, indem man ihn mit Aether schüttelt, Beta-Orcin ausziehen.

Das Beta-Orcin ist in kaltem Wasser ziemlich und in heissem Wasser leicht löslich. Auch in Alkohol und Aether löst es sich leicht. Es hat einen schwachen, aber deutlich süsslichen Geschmack, ist vollkommen neutral und sublimirt ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit einer stark rauchenden Flamme. Der Dampf ist erstickend. Beim Stehen mit Ammoniak nimmt das Beta-Orcin sehr bald eine blutrothe Farbe an, die nach und nach dunkler wird. (Das Alpha-Orcin wird schneller vom Ammoniak verändert, es nimmt eine rothbraune Farbe an.) Lässt man das Beta-Orcin längere Zeit mit kohlensaurem Kali oder Aetzkali in Berührung, so erhält man einen schönen purpurrothen Farbstoff. Dieser ist gewiss derselbe, der von Knop durch Behandlung von Usninsäure mit Kali erhalten, aber nicht weiter verfolgt und auf seine Quelle zurückgeführt wurde. Die geringste Menge Beta-Orcin nimmt mit unterchlorigsaurem Kalke, eben so wie α- u. β-Orsell- und Erythrinsäure, sogleich eine stark rothe Farbe an, während Alpha-Orcin damit eine purpurrothe Farbe liefert. Die Krystalle vom Beta-Orcin verlieren beim Trocknen in der Leere über Schwefelsäure kein Wasser. Die folgenden Analysen sind mit auf diese Weise getrocknetem Beta-Orcin angestellt:

C	68,84	68,70	68,70	69,20	38	= 2904,530	69,08
H	7,12	7,22	7,36	7,50	24	= 299,508	7,12
O	23,80	23,84	23,94	23,30	10	= 1000,000	23,80
	100,00	100,00	100,00	100,00		4204,038	100,00.

Hieraus berechnet sich die Formel $C_{38}\ H_{24}\ O_{10}$. Bei 100° verliert es fortwährend Wasser. Nachdem es vier Wochen im Wasserbade erhalten war, hatte es 30 p. c. an Gewicht verloren, wobei sich aber auch ein Theil Beta-Orcin mit verflüchtigt hatte, so dass man den Wasserverlust nicht bestimmen konnte. Es verändert im Wasserbade seine Farbe nicht und schmilzt auch bei 110° nicht, was das Alpha-Orcin schon bei 100° thut.

Das Atomgewicht vom Beta-Orcin konnte nicht näher durch Analysen seiner Verbindungen bestimmt werden. Seine Lösung giebt mit ammoniakalischer Silberlösung, mit Eisen-, Baryt-, Kupfer- und neutralen Bleisalzen keinen Niederschlag. Mit basisch essigsaurem Bleioxyd erhält man einen starken weissen Niederschlag, der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels löst und äusserst leicht veränderlich ist. (*Phil. Mag. Journ. of Sc. 3. Ser. Vol. 33. p. 1—7.*)

Ueber die Verbindungen des Silicium, von Isid. Pierre.

Die Formel der Kieselsäure ist noch immer zweifelhaft, die Entscheidung für die Formel $Si O_3$ oder $Si O_2$ hängt mit der einen oder

anderen Ansicht von der Zusammensetzung des Chlorkiesels zusammen. Nimmt man die erste an, so ist das Atom der Kieselsubstanz Si = 177,88; nimmt man dagegen die zweite, so ist Si = 266,82. Endlich ist auch die Formel der Kieselsäure Si O und das Atom Si = 88,94 in Vorschlag gekommen.

Die Formel SiO_2 hat die Autorität von Berzelius und anderen Chemikern für sich. L. Gmelin hat sich bekanntlich für die Formel SiO_2 entschieden, und diese gewährt den Vortheil, dass man, wie Cahours gezeigt hat, dem Dampfe des Aethyoxyldprotosilicates von Ebelmen das am gewöhnlichsten vorkommende Volum zu schreiben kann. Die Formel SiO, welcher sich die franz. Chemiker gegenwärtig mehr zuneigen, ist schon lange von Dumas vorgeschlagen, als er seine Untersuchungen über das spec. Gew. der Dämpfe bekannt machte. Auch hat sich Ebelmen hinsichtlich seiner kieselsauren Aetherverbindungen selbst für diese Ansicht entschieden.

Weil nun auch noch die Constitution des kieselsauren Aethers die Sache in Zweifel lässt, hat der Verf. eine Untersuchung über einige Kieselverbindungen unternommen, worüber derselbe vorläufig Folgendes mittheilt.

Man erhält durch Substitution des Chlors im Chlorkiesel abgeleitete Verbindungen, indem man durch Behandlung des Chlorkiesels in höherer Temperatur mit Schwefelwasserstoff das ganze Chlor aus der Verbindung entfernt und durch eine aequivalente Menge Schwefel ersetzt. Zwischen diesem Endproducte und dem Chlorkiesel liegen intermediäre, welche Kiesel, Chlor und Schwefel enthalten.

Von diesen Producten ist das von der Formel $Si\ S\ Cl_2$ leicht rein zu erhalten, da es sehr constant ist, und ebenso kann man auch das Schwefelsilicium ohne besondere Schwierigkeiten erhalten.

Die Existenz einer Verbindung von der Formel $Si\ S_2\ Cl$ ist aus den Reactionen der Chlorschwefel-Kieselverbindungen auf Weingeist und Holzgeist sehr wahrscheinlich. Uebersieht man nun die Formeln der Kieselverbindungen vergleichsweise, indem man das Atom des Siliciums = 266,82 = 177,88 = 88,94 nimmt, so muss man sich, wenn Einfachheit u. Regelmässigkeit maassgebend sind, für das Atom 266,82 (wonach die Kieselsäure SiO_2 zu schreiben ist) entscheiden, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Si = 266,82	Si = 177,88	Si = 88,94
Chlorsilicium	$Si\ Cl_3$	$Si\ Cl_2$	$Si\ Cl$
Chlorschwefelsilicium a.	$Si\ S\ Cl_2$	$S_3\ S_2\ Cl_4$	$Si_3\ S\ Cl_2$
Chlorschwefelsilicium b.	$Si\ S_2\ Cl$?	$Si_3\ S_4\ Cl_2$?	$Si_3\ S_2\ Cl$?
Schwefelsilicium	$Si\ S_3$	$Si\ S_2$	$Si\ S$.

(*Compt. rend. T. XXVI. p.* 523–525.)

Ueber Chloropikrin, von J. Stenhouse.

Stenhouse hat die Pikrinsalpetersäure mit unterchlorigsauren Salzen, Königswasser, einem Gemisch von chlorsaurem Kali und

Salzsäure und mit Chlor behandelt und gefunden, dass bei Anwendung des ersteren Mittels ein ölartiger Körper gebildet wird, den er Chloropikrin nennt. Bei Anwendung der übrigen Mittel entsteht neben diesem Körper auch noch Chloranilin.

Wenn man eine wässrige Lösung von Pikrinsalpetersäure in eine Retorte schüttet, die einen grossen Ueberschuss von Chlorkalk enthält, so erhitzt sich das Gemisch sogleich und es entwickelt sich ein eigenthümlicher stechender und die Augen stark reizender Dampf. Wendet man dabei Hitze an, so geht in grosser Menge ein schweres Oel mit dem Wasserdampfe über. Dieses ist die Substanz, die Stenhouse mit dem Namen Chloropikrin bezeichnet. Die Destillation muss man so lange fortsetzen, bis der Retorteninhalt seine gelbe Farbe verloren hat, und nöthigenfalls muss man noch unterchlorigsauren Kalk nachtragen. Kocht man Pikrinsalpetersäure mit einer filtrirten Auflösung von unterchlorigsaurem Kalk, so bildet sich jenes Oel ebenfalls, und man beobachtet dabei, dass sich zu gleicher Zeit kohlensaurer Kalk niederschlägt. Von organischer Materie findet man nachher keine Spur mehr, und es sind daher Salzsäure, Kohlensäure und Chloropikrin sämmtliche Zersetzungsproducte, die hierbei auftreten. Man wäscht das Chloropikrin mit Wasser, worin man etwas Alkali gelöst hat, trocknet es über Chlorcalcium und rectificirt, worauf man das Chloropikrin als eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit erhält.

Kocht man Pikrinsalpetersäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, so verwandelt sie sich in Chloranilin, was grösstentheils in der Retorte bleibt, während Chloropikrin in die Vorlage übergeht. Das so erhaltene Chloropikrin ist immer noch unrein, es enthält etwas Chloranilin, von dem man es durch vorsichtige Rectification mit Wasser befreien kann.

Dieselben Producte, Chloranilin und Chloropikrin, erhält man bei Behandlung von Pikrinsalpetersäure mit Königswasser, oder wenn man einen Strom von Chlorgas durch eine heisse wässrige Lösung von Pikrinsalpetersäure leitet; doch geht diese letzte Zersetzung nur sehr langsam vor sich, es sind 3—4 Tage dazu erforderlich. Man erhält ferner Chloropikrin, wenn man pikrinsaures Kali mit einer Auflösung von unterchlorigsaurem Kalk erhitzt. Chloranilin kann durch Kochen mit Salpetersäure, Königswasser und unterchlorigsaurem Kalk nicht in Chloropikrin verwandelt werden.

Die zu den Versuchen dienende Pikrinsalpetersäure wurde zum Theil aus Indigo, grösseren Theils aber aus dem gelben Gummiharze von Botani-Bay bereitet. Dieses Harz kommt von *Xanthoroea hastilis*, und ist in London das Pfund zu 1 Sh. käuflich. Es liefert die Hälfte seines Gewichtes an Pikrinsalpetersäure, die sich viel leichter wie die aus dem Indig dargestellte reinigen liess. Sie enthielt indessen etwas Oxalsäure und Benzoësalpetersäure beigemengt.

Um die Säure aus dem Benzoëharze zu gewinnen, benutzt man am besten blos den harzigen Bestandtheil desselben, man kocht es, bis alle Benzoësäure entfernt ist, mit Alkali aus, und digerirt mit Sal-

petersäure. Es ist dieses ein vortheilhafter Weg, dieses Harz zu verwenden. Der harzige Theil des peruvianischen Balsams liess sich gleichfalls in Pikrinsalpetersäure verwandeln, was mit Tolubalsam nicht gelang.

SCHUNCK's Chrysamminsäure und ERDMANN's Oxypikrinsäure (d. h. WILL's und BÖTTGER's Styphninsäure) gaben beim Kochen mit unterchlorigsaurem Kalk ebenfalls Chloropikrin. Mit chlorsaurem Kali und Salzsäure gekocht, liefern diese Säuren auch Chloranilin und Chloropikrin.

Das Chloropikrin, $C_4\,Cl_7\,N_2\,O_{10}$, hat folgende Eigenschaften. Stark lichtbrechendes klares Oel von 1,6657 spec. Gew. und eigenthümlichem gewürzhaftem Geruch, wenn es verdünnt ist, stechendem, Nase und Augen stark angreifendem Geruch, wenn es concentrirt ist. Es ist neutral, in Wasser fast völlig unlöslich, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Es wird von Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure in der Kälte nicht angegriffen und destillirt, wenn man es damit erhitzt, unverändert ab. Wirft man ein kleines Stück Kalium in ein Quantum Chloropikrin und erhitzt, so entsteht eine äusserst heftige Explosion. Lässt man das Kalium bei gewöhnlicher Temperatur darin liegen, so tritt keine Explosion ein, nach Verlauf von 1 bis 2 Tagen ist das Kalium in Chlorkalium und salpetersaures Kali verwandelt. Wässrige Lösungen von ätzenden Alkalien wirken auf Chlorpikrin nicht ein, eine Lösung von Kali in Weingeist aber zersetzt das Chloropikrin nach und nach, es scheiden sich Chlorkaliumkrystalle und Salpeter aus. Wenn man das Oel mit trocknem Ammoniakgas, oder mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak zusammenbringt, entsteht Salmiak und salpetersaures Ammoniak.

Das Chloropikrin siedet bei 120°; man kann es bis 150°, ohne dass es zersetzt wird, erhitzen. Treibt man den Dampf durch ein Glasrohr, das noch bedeutend weniger als bis zum dunklen Rothglühen erhitzt ist, so wird das Chloropikrin vollkommen zersetzt. Es entwickelt sich dabei viel Chlor, und Stickstoffoxydgas, während zugleich der feste Chlorkohlenstoff $C_4\,Cl_6$ sublimirt. Die Verbrennung muss mit grosser Vorsicht geleitet werden. Die Chlorbestimmungen sind durch Glühen mit Kalk angestellt, man fand:

C	6,72	6,78	6,60	6,30	4	=	305,74	6,42
Cl	64,83	64,83	64,53	64,47	7	=	3098,55	65,11
N	7,78	7,78	7,78	7,78	2	=	354,08	7,44
O	20,70	20,61	21,09	21,45	10	=	1000,00	21,03.
	100,00	100,00	100,00	100,00			4758,37	100,00.

MARIGNAC hat früher durch Kochen von salzsaurer Chlornaphthalese mit Salpatersäure eine Oel erhalten, das die Zusammensetzung C Cl N O hatte. STENHOUSE stellte eine geringe Menge dieses Oels dar und überzeugte sich, dass es von den vorhin beschriebenen Chloropikrin durchaus verschieden ist, wie es die Formel fordert.

Der merkwürdigste Umstand hinsichtlich des Chloropikrins ist der, dass es aus so verschiedenen Substanzen erhalten werden kann

Dahin gehören 1) alle diejenigen, welche Pikrinsalpetersäure liefern, als Indigo und Derivate davon, Phenylhydrat, Kreosot, gelbes Gummiharz von Botani-Bay, flüssiger Storax, Gummi-Benzoin, peruvian. Balsam; 2) alle die Substanzen, welche Oxypikrinsäuse liefern, als Asa foetida, Galbanum, Ammoniacum, Sagapenum, Purree oder Indian-Yellow und die Extracte vom Brasilienholz, Sandelholz u. and.; 3) Aloe, weil sie nach Schunck Chrysamminsäure liefert; 4) endlich würde Chloropikrin erhalten, als Dammarharz mit Salpetersäure gekocht und dann mit unterchlorigsaurem Kalk behandelt, und als das chlorhaltige Product, was Usminsäure mit Chlor bildet, mit Salpetersäure digerirt wurde. (*Phil. Magaz. Journ. of Sc. 3. Ser. Vol. 33. p. 53—58.*)

Ueber die Darstellung von Turnbull's Blau, von Rob. Warrington.

Unter den verschiedenen Sorten von blauen Cyaneisenverbindungen zeichnet sich das von Turnbull und Ramsay zu Glasgow fabricirte Blau durch seine Schönheit aus. Bei der Bereitung von dergleichen Farben stösst man auf Schwierigkeiten, insofern man beabsichtigt, stets ein Präparat von denselben Eigenschaften zu erhalten. Die Untersuchung des Verf. hat ergeben, dass eine Hauptbedingung, um eine schöne Farbe zu erzielen, darin liegt, den Niederschlag, den Ferrocyankalium in der Lösung von Eisenoxydulsalzen erzeugt, auf geeignete Weise zu oxydiren. Die Oxydation dieses Niederschlags findet mit solcher Energie statt, dass Kupferoxydsalze in Berührung damit zu Kupferoxydulsalzen, chromsäure zu Chromoxyd-, Zinnoxyd-, Quecksilberoxydsalze zu Oxydulsalzen reducirt werden. Man kann sich mit Hülfe dieses Niederschlags leicht eine Lösung von oxydfreiem Eisenoxydul verschaffen, um z. B. bei Vorlesungen dessen Eigenschaften zu zeigen. Wenn man nämlich eine Eisenoxydullösung nur theilweise mit Ferrocyankalium fällt, und den Niederschlag in einer gut verschlossenen Flasche mit der Flüssigkeit in Berührung lässt, so wird das Eisenoxyd der Lösung so vollkommen zu Oxydul reducirt, dass diese Lösung sowohl bei Zusatz von kohlensauren Alkalien als bei fernerem von Kaliumeisencyanür einen ganz weissen Niederschlag giebt.

Eine zweite Hauptbedingung liegt darin, dass man erst einen Niederschlag durch Kaliumeisencyanür in einer Eisenoxydullösung hervorbringt, um das Product in einen geeigneten Zustand der Vertheilung zu erhalten, damit es durch weitere Oxydation eine schöne Farbe annehmen kann.

Der erhaltene Niederschlag wird dann nach und nach dunkler blau, je nachdem mehr oder weniger Sauerstoff hinzutreten kann, und in gleichem Maasse entwickelt sich der Kupferschimmer, den die Oberfläche zeigt. Es liegt daher sehr nahe, dass leicht oxydirende Körper, wie namentlich Chlorsäure, zweifach-chromsaure und Eisen-

oxyd-Salze, das Dunkelwerden der Farbe hervorrufen müssen. Hierbei entsteht dann allerdings die Frage, was für eine chemische Umsetzung bei diesem Processe stattfindet, und der Verf. giebt hierauf bezüglich an, dass es vorzugsweise die Oxydation des einen Atoms Kalium in dem weissen Berlinerblau Cy_6 Fe_2 + K und dessen Fortschaffung durch Säure sei, worauf es ankomme. Man erreicht dieses, wenn man zu dem Niederschlage, der durch Ferrocyankalium in Eisenvitriollösung entsteht, ¹/₃ Aeq. zweifach-chromsaures Kali u. eine genügende Menge Schwefelsäure hinzusetzt. Von chlorsaurem Kali braucht man ¹/₅ Aeq. und eine genügende Menge Salzsäure, um jenes Atom Kali zu binden. Von einem Eisenoxydsalze braucht man 1 Aeq., um dasselbe zu erreichen.

Das weisse Eisencyanür, was zur Bereitung eines Blaus von constanten Farben dienen soll, muss mit verdünnten Salzlösungen (1 Th. auf 10 Th. Wasser) dargestellt werden. (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. of London.* 1848. *p.* 117 - 121.)

Ueber ein neues Heilmittel aus dem Thierreiche.

In der Sitzung der naturforschenden Gesellschaft zu Leipzig am 8. Aug. machte Prof. Kunze auf eine kleine von L. Pappe in der Capstadt herausgegebene Schrift: *A list of south african indigenous plants used as remedies by the colonists, Cap town* 1847 aufmerksam, in welcher 70 Pflanzen aufgezählt sind, welche von den Colonisten als Heilmittel benutzt werden. Der bemerkenswertheste Artikel dieser Schrift ist ein Anhang über eine thierische Substanz, von welcher der Verf. glaubt, dass sie, sobald ihre Eigenschaften allgemeiner bekannt werden, eine ähnliche Rolle wie das Castoreum in der Medicin und Pharmacie spielen werde.

Diese Substanz nennt der Verf. jener Schrift *Hyraceum*. Bei den Pflanzern führt sie den Namen *Dasjespis*. Thunberg und andere Naturforscher haben sie irrthümlich für eine Art Bitumen gehalten, sie ist aber eine Secretion des uropoetischen Systems eines in der ganzen Colonie sehr häufigen Vierfüssers, der auf den felsigen Höhen der Berge gesellig lebt, nämlich des Klippendachses, *Hyrax capensis*. Dieses Thier trinkt sehr selten, sein Harn ist nicht dünnflüssig und durchsichtig, wie bei anderen vierfüssigen Thieren, sondern dicklicher und mehr gallertartiger Natur. In Folge eines eigenthümlichen Instinctes bringt dieses Thier den Harn immer auf eine und dieselbe Stelle, woselbst derselbe durch die Sonnenwärme austrocknet und zu einer festen Masse erhärtet. Der frische Harn des *Hyrax capensis* hat eine röthliche Farbe, und diese Eigenschaft desselben hat Veranlassung gegeben, dass einige ihn für eine Menstrualsecretion gehalten haben.

Die Substanz selbst ist auf den Gebirgen des Vorgebirges der guten Hoffnung sehr gemein und findet sich mit Erde und Schmutz verunreinigt in den Höhlen und Spalten, wo diese Thiere ihr Lager haben.

Im Geruche und in seinen therapeutischen Wirkungen ist das Hyraceum dem Castoreum am ähnlichsten. Bei dem fortwährenden Abnehmen dieser letzteren Substanz, hofft der Verf., wird das Hyraceum dessen Stelle ersetzen.

Bei den Pflanzern steht eine Auflösung des Hyraceums in hohem Ansehen als Antispasmodicum bei Hysterie, Epilepsie, Eclampsie, Veitstanz und überhaupt bei allen krampfhaften Affectionen.

D. Red.

Kleinere Mittheilungen.

Anwendung des Mikroskopes in der Toxikologie, nach Anderson. Prof. Anderson zu Edinburg löst die Alkaloide in verdünnter Salzsäure, bringt einen Tropfen davon auf eine Glasplatte, setzt einen Tropfen Ammoniak oder Schwefelcyankaliumlösung dazu und beobachtet unter einem 250 mal vergrösserndeu Mikroskope. Die Lösungen dürfen nicht zu concentrirt sein. Die salzsaure Strychninlösung liefert mit Ammoniak sogleich fast gleich grosse zarte prismatische Krystalle, das schwefelblausaure Strychnin bildet platte Nadeln, die abgestutzt oder in einen spitzen Winkel zugeschärft sind, und bald isolirt, bald gruppirt erscheinen. Das Brucin erscheint bald nach dem Ammoniakzusatze in unregelmässigen, sternförmigen Gruppen, das Sulfocyanür dieser Base in ausserordentlich feinen Büscheln. Morphinsalze geben mit Ammoniak rhomboëdrische Krystalle. Das Sulfocyanür krystallisirt nicht. Narcotin bildet verzweigte Krystalle. Sein Sulfocyanür ist amorph. Cinchonin bildet concentrisch zu Körnchen vereinigte kleine Nadeln. Das Sulfocyanür bildet sechsseitige mit unregelmässigen und platten rectangularen gemischte Krystalle. Chinin erscheint als amorpher körniger Niederschlag. Sein Sulfocyanür bildet unregelmässige nadelförmige Krystalle, sie sind länger und unregelmässiger als die ihm sonst ähnlichen Strychninkrystalle. Atropin giebt mit Ammoniak eine amorphe Masse. (*Journ. de Chim. méd.* 3. *Sér. T. XIII. p.* 325—327.)

Ueber einen Bromgehalt in den efflorescirten Salzen des brennenden Berges bei Duttweiler, von H. Reinsch. In einer Spalte des Berges fand der Verf. eine mehr als 2 Pfd. schwere schneeweisse Masse, die im Wesentlichen Ammoniakalaun war, aber geringe Mengen von Kalialaun, Kochsalz, Salmiak und Bromammonium enthielt. Ein zweites dort auswitterndes Salz ist Salmiak, worin sich ebenfalls Bromammonium fand. (*Jahrb. f. pr. Ph. Bd. XVI. S.* 334.)

Mittel, um Alkohol im Chloroform zu entdecken, nach Cattel. Man setzt zu 2 Drachmen des zu prüfenden Chloroforms 1 oder 2 Krystalle von Chromsäure. Ist Alkohol zugegen, so wird die Chromsäure bald zu grünem Chromoxyd reducirt. Dasselbe erreicht man durch Zusatz von etwas zweifach-chromsaurem Kali und Schwefelsäure statt der krystallisirten Chromsäure. (*Journ. de Chim. méd.* 3. *Sér. T. IV. p.* 257.)

Ueber ein narkotisches Extract aus *Glaucium*, von Landerer. Landerer hat Gelegenheit gehabt, zu erfahren, dass man zu Smyrna sehr häufig den Saft, den man durch Einschnitte in die Schoten von *Glaucium rubrum* erhält, und das Extract der Pflanze zur Opiumbereitung verwendet. Das auf den Bazars von Smyrna verkaufte Opium soll fast nichts weiter als ein Extract dieser Pflanze sein. Ein zu Athen von einem Kräutersammler bereitete Extracts dieser Art hatte ei-

nen sehr narkotischen Geruch und starken bitteren, opiumartigen Geschmack. (*Buchn. Rep. 2. R. Bd. XLIX. S. 362—363.*)

Bereitung des Kaliumeisencyanids im Kleinen, nach T. B. Kolb. Statt Chlor in die Lösung des Cyanürs zu leiten, ist es im Kleinen bequemer, sie mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zu kochen. (*Jahrb. f. pr. Pharm. Bd. XVI. S.* 338.)

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch **Leopold Voss** in Leipzig zu beziehen.

Anzeige

die Aussetzung der Generalversammlung betreffend und Ausschreibung eines allgemeinen Apotheker-Congresses.

In voriger Generalversammlung war der Beschluss gefasst worden, die diesjährige in Münster stattfinden zu lassen. Die Directorial-Conferenz hatte deshalb bereits Anordnungen getroffen. Die gewaltige politische Anfregung durch ganz Deutschland hat indessen alle Gemüther so in Anspruch genommen, dass vor der Hand an einen ruhigen wissenschaftlichen Verkehr nicht zu denken sein dürfte. Die Sorge für das Wohl des deutschen Vaterlandes, und die Einleitung, die gelockerten Bande so vieler staatlicher Verhältnisse wieder in eine feste, dauernde Vereinigung zu verbinden, ist es, welche vor Allem jetzt das Gemüth eines jeden Vaterlandsfreundes erfüllt. In die staatlichen Verhältnisse, welche so wesentliche Umänderungen verlangen, greifen auch die nothwendigen Reformen der einzelnen Stände und Fachgenossenschaften mit ihren geselzlichen Gestaltungen ein, und diese Frage einer glücklichen Lösung entgegenzuführen, ist ein unabweisbares Bedürfniss. Nach Rücksprache mit vielen ausgezeichneten Collegen des ganzen grossen Gesammtvaterlandes hat daher das unterzeichnete **Directorium des norddeutschen Apothekervereins beschlossen, die diesjährige Generalversammlung auszusetzen, statt derselben aber einen Congress der deutschen Apotheker** in Leipzig stattfinden zu lassen und zwar am 12. u. 13. Sept. d. J., wobei die Reformverhältnisse der deutschen Pharmacie allseitig erwogen werden sollen. Vorläufig bis zum Erscheinen eines Programms* wird der Wunsch ausgesprochen, dass die Collegen in ihren Kreisen gleichzeitige Besprechungen einleiten mögen, damit nicht allein die nothwendigen Puncte erwogen werden, sondern für jeden Kreis auch ein oder einige Sprecher erwählt werden können, welche bei den Verhandlungen das Wort führen, um eben desto leichter diesen Congress glücklichen Ergebnissen entgegenzuführen.

Zur Theilnahme an diesem Congresse werden alle Apotheker, welche selbstständig Apotheken verwalten, hierdurch eingeladen.

Sehr wünschenswerth erscheint es, dass bei diesem Congresse sich auch die anderen deutschen Apotheker-Vereine in Baiern, Würtemberg, Baden, Hessen, Nassau, Sachsen, Ostpreussen u. Oesterreich betheiligen, da keine Sonderinteressen eines Vereins, sondern das allgemeine Beste der deutschen Pharmacie berathen werden sollen.

Ueber die zu erwählenden Localitäten werden die Herren Collegen in Leipzig Auskunft gefälligst ertheilen.

Im Juli 1848. **Das Directorium des norddeutschen Apotheker-Vereins.**

* S. No. 36.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld** in Leipzig.

Pharmaceutisches Central-Blatt.

26. August 1848. № 38.

Redaction: Dr. W. Knop.

Ueber die Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf organische Körper, von A. Cahours.

Cahours zeigt in der folgenden Abhandlung, dass mehrere zum Benzoylgeschlechte gehörige, oder demselben nahe stehende organische Substanzen, nämlich Aldehyde mit 2 oder 4 At. Sauerstoff, die man allgemein unter den Formeln $C_m H_n O_2$; $C_m H_n O_4$ begreift, und ihre Säuren von den allgemeinen Formeln $C_m H_n O_4$; $C_m H_n O_6$, wenn sie mit Fünffach-Chlorphosphor zusammengebracht werden, stets 2 At. Sauerstoff verlieren und 2 At. Chlor entweder an deren Stelle, oder nach der gewöhnlichen Substitution aufnehmen, indem sich der Fünffach-Chlorphosphor $P\,Cl_5$ in Chlorphosphoroxyd $P\,Cl_3\,O_2$ verwandelt. So entstehen aus 1) Bittermandelöl, 2) Benzoësäure und 3) Anissäure mit Fünffach-Chlorphosphor die folgenden Körper:

Chlorphosphoroxyd.

1) $C_{14} H_6 O_2 + P\,Cl_5 = P\,Cl_3\,O_2 + C_{14} H_6 Cl_2$ (Chlorobenzol)

2) $C_{14} H_6 O_4 + P\,Cl_5 = P\,Cl_3\,O_2 + C_{14} H_5 Cl\,O_2$ (Benzoylchlorid) $+ H\,Cl$

3) $C_{16} H_8 O_6 + P\,Cl_5 = P\,Cl_3\,O_2 + C_{16} H_7 Cl\,O_4$ (Anisylchlorid) $+ H\,Cl$.

Auf demselben Wege stellte Cahours das Cinnamylchlorid und Benzilchlorid dar. Diese und analoge Verbindungen gaben dann, mit Cyankalium und Schwefelkalium behandelt, die entsprechenden Cyan- und Schwefelverbindungen. Mit Anilin liefern sie neue, dem Benzanilid entsprechende Körper. Dagegen scheint der Fünffach-Chlor-

phosphor auf eine gewisse Klasse von Körpern, die den Sauerstoff in einer anderen Form enthalten müssen, nicht einzuwirken, wahrscheinlich sind dieses solche Körper, welche den Sauerstoff nicht in Form von Wasser enthalten.

Wirkung des Phosphorchlorids auf Bittermandelöl. Wenn man den Chlorphosphor $P\,Cl_5$ in einer Retorte mit Bittermandelöl in Berührung bringt, so erhitzt sich dasselbe so stark, dass es anfängt überzudestilliren. Unterstützt man die Reaction durch geringes Erwärmen, so geht ein Gemenge von zwei Körpern über, wovon der eine bei 108—112°, der andere bei 206—208° siedet. Der erstere macht ungefähr ein Viertel des Ganzen aus und ist das von Wurtz entdeckte Chlorphosphoroxyd $P\,Cl_3\,O_2$. Der zweite mit höherem Siedepuncte wird erhalten, indem man nach dem Abdestilliren des ersteren den Rückstand mit Wasser zusammenbringt; das Gemisch erhitzt sich unter bedeutender Verminderung des Volums, und man erhält einen öligen Rückstand, der nach dem Waschen mit alkalischem, dann mit reinem Wasser und Trocknen über Chlorcalcium constant bei der angegebenen Temperatur siedet. Das Destillat ist ein neuer Körper, ein Bittermandelöl, dessen Sauerstoff durch Chlor ersetzt ist, und erhält den Namen Chlorobenzol.

Das Chlorobenzol, $C_{14}\,H_6\,Cl_2$, ist eine klare und farblose Flüssigkeit, welche in der Kälte einen schwachen, in der Wärme einen starken durchdringenden Geruch hat, und deren Dampf ausserordentlich reizend ist. Das spec. Gew. ist = 1,245 bei 16°; das des Dampfes 5,649 und nach einer zweiten Bestimmung mit Dampf von 275° Temperatur = 5,625. Das Chlorobenzol ist in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether leicht löslich. Kalilauge wirkt selbst in der Wärme nicht darauf ein. Die Analysen, durch welche die obige Formel ermittelt wurde, sind:

C	52,36	52,21	—	52,41	—	14	=	1050,0	52,26
H	3,76	3,81	—	3,61	—	6	=	75,0	3,72
Cl	—	—	43,80	—	43,92	2	=	885,0	44,02
								2010,0	100,00.

Die berechnete Dampfdichte ist, bei Voraussetzung, dass die Formel 4 Vol. Dampf ausdrücke, 5,595.

Die Wirkung des Chlorphosphors $P\,Cl_5$ auf Bittermandelöl kann nach dem bisher Mitgetheilten auf folgende Weise ausgedrückt werden: $P\,Cl_5 + C_{14}\,H_6\,O_2 = P\,Cl_3\,O_2 + C_{14}\,H_6\,Cl_2$.

Sulfobenzol, $C_{14}\,H_6\,S_2$, nennt Cahours einen zweiten neuen Körper, der aus dem Chlorobenzol durch Behandlung mit Schwefelwasserstoffschwefelkalium erhalten wird. Es entsteht dabei Chlorkalium und Sulfobenzol als weisser perlmutterglänzender, in Wasser unlöslicher Körper, den man daher leicht rein erhält. In kaltem Weingeist ist das Sulfobenzol schwer, in heissem leicht löslich, aus der Lösung in letzterem scheidet es sich in glänzenden Schuppen beim Erkalten aus. Es schmilzt bei 64° und erstarrt darauf zu einer krystallinischen Masse. Bei höherer Temperatur fängt es unter

Bräunung und theilweiser Zersetzung an sich zu verflüchtigen. Salpetersäure, selbst verdünnte, greift es mit Heftigkeit an, es bildet sich dadurch Schwefelsäure und eine in gelben glänzenden Schuppen krystallisirende Substanz, die sich in Alkalien auflöst. Die oben vorangestellte Formel ergiebt sich aus folgenden analytischen Resultaten:

C	68.58	68,65	—	69,05	14	—	1050,0	68,89
H	4,99	4,92	—	5,01	6	—	75,0	4,92
S	—	—	26,00	—	2	—	400,0	26,19
							1525,0	100,00.

Hiernach erscheint das Sulfobenzol als ein Bittermandelöl, dessen Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist.

Einwirkung des Phosphorchlorids PCl_5 auf Benzoësäure. Wenn man Benzoësäure als Pulver mit dem Pulver des Fünffach-Chlorphosphors zusammenbringt, so wirken die beiden Körper in der Kälte nicht auf einander ein. Steigert man aber die Temperatur, so tritt eine sehr lebhafte Reaction ein, es entwickelt sich Salzsäure, und wenn man die Operation in einer Retorte vornimmt, erhält man in der Vorlage eine saure, klare Flüssigkeit, welche aus dem Chlorphosphoroxyd $PCl_3 O_2$, überschüssigem Fünffach-Chlorphosphor und Benzoylchlorid besteht. Man destillirt das Gemisch von Neuem, bei 109—112° geht das Chlorphosphoroxyd über, darauf bei 195—200° geht fast nur Benzoylchlorid über, das man durch Waschen mit wenig Wasser von geringen Mengen der beiden anderen Stoffe befreit und über Chlorcalcium trocknet. Es siedet dann bei 196°, hat ein spec. Gew. von 1,25 bei 15°, und sein Dampf das von 4,987 (Temp. des Dampfes 254°), die berechnete Dampfdichte, die Formel = 4 Vol. Dampf genommen, ist 4,901. Die Analyse und überhaupt alle übrigen Eigenschaften stimmen mit denen des Benzoylchlorids von Liebig und Wöhler $C_{14} H_5 Cl O_2$ überein, es verwandelte sich an der Luft in Salzsäure und Benzoësäure. Mischt man die Flüssigkeit, die man bei der Destillation der Benzoësäure mit Fünffach-Chlorphosphor erhält, mit absolutem Weingeist, so erhitzt sich das Gemisch stark. Setzt man hierauf Wasser hinzu, so scheidet sich benzoësaures Aethyloxyd als schweres Oel von gewürzhaftem Geruche aus, das nach dem Waschen, Trocknen und Rectificiren die Zusammensetzung $C_{18} H_{10} O_4$ hatte und bei 209° siedete. Seine Dichte war 1,05 bei 15°. Dieselbe Flüssigkeit lieferte mit trocknem Ammoniak Benzamid, mit Anilin Benzanilin, und es bleibt daher kein Zweifel, dass sie in Benzoylchlorid bestand. Der Vorgang bei der Reaction des Fünffach-Chlorphosphors auf Benzoësäure kann daher auf folgende Weise ausgedrückt werden: $PCl_5 + C_{14} H_6 O_4 = Cl H + PCl_3 O_2 + C_{14} H_5 Cl O_2$.

Auf **benzoësaures Kali** wirkt der Fünffach-Chlorphosphor ebenso wie auf Benzoësäure; **benzoësaures** Aethyloxyd und Methyloxyd werden dadurch nicht verändert. **Nitrobenzoësäure** liefert dagegen das in Folgendem beschriebene Product, nämlich:

Das **Nitrobenzoylchlorid**, $C_{14} H_4 Cl NO_6$, d. h. ein Ben-

zoylchlorid, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Untersalpetersäure vertreten ist, $C_{14}\ H_4\ Cl\ NO_4\ O_2$. In der Kälte wirkt der Fünffach-Chlorphosphor nicht auf die Nitrobenzoësäure ein, erst bei gelindem Erwärmen geht eine Flüssigkeit über, während der Siedepunct nach und nach von 108 auf 270° steigt. Man sammelt die später übergehenden Portionen, wäscht sie mit Wasser und trocknet über Chlorcalcium. Bei der Rectification erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, deren Siedepunct bei 265—268° liegt. Sie ist schwerer als Wasser, darin unlöslich und verändert sich an der feuchten Luft nach und nach, indem sich Salzsäure und krystallisirte Nitrobenzoësäure bilden. Kalilauge zersetzt diese Substanz sehr schnell, indem sich Chlorkalium und nitrobenzoësaures Kali bilden. Die Analyse gab:

C	44,91	44,78	45,48	14	—	1050,0	45,25
H	2,46	2,28	2,29	4	—	50,0	2,15
Cl	18,40	—	—	1	—	442,6	19,08
N	7,39	—	—	1	—	177,0	7,63
O	—	—	—	6	—	600,0	25,89
						2319,6	100,00.

Trocknes Ammoniak verwandelt das Nitrobenzoylchlorid $C_{14}\ H_4\ NO_4\ Cl\ O_2$ in eine feste, in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Masse. Sie krystallisirt aus dieser Lösung und ist wahrscheinlich das kürzlich von Field beschriebene Nitrobenzamid, was derselbe durch Erhitzen des nitrobenzoësauren Ammoniaks darstellte.

Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf Zimmtöl und Zimmtsäure. Zimmtöl wird vom Fünffach-Chlorphosphor lebhaft angegriffen, es entwickelt sich dabei reichlich Salzsäure und die Masse wird zähe. Unterwirft man diese Masse der Destillation, so geht nur eine geringe Menge von Flüssigkeit über, während der Rückstand sich unter Verkohlung aufbläht. Aus diesem Grunde wurden weiter keine Versuche mit dieser Substanz angestellt.

Die Zimmtsäure liefert in dieser Beziehung reinere Resultate als ihr Aldehyd, das Zimmtöl, sie verhält sich zum Fünffach-Chlorphosphor ebenso wie Benzoësäure. Unter reichlicher Entwickelung von salzsaurem Gase geht fast die ganze Menge der Substanz in die Vorlage über, in welcher sich ein Gemenge von Chlorphosphoroxyd mit Cinnamylchlorid ansammelt.

Das Cinnamylchlorid, $C_{18}\ H_7\ Cl\ O_2$, erscheint als ein Cinnamylwasserstoff, in dem 1 Aeq. Wasserstoff durch Chlor vertreten ist, und steht zu dem ursprünglichen in demselben Verhältnisse, wie das Benzoylchlorid zum Benzoylwasserstoffe. Man erhält es rein, indem man bei der Destillation die zwischen 250 u. 265° übergehenden Antheile für sich sammelt, mit geringen Mengen Wasser behandelt, über Chlorcalcium trocknet und rectificirt.

Es stellt dann eine hellgelbe, bei 260—262° siedende Flüssigkeit dar, deren Dichte bei 16° = 1,207 ist. An feuchter Luft zersetzt es sich sehr schnell in Salzsäure und schön krystallisirte Zimmtsäure. Die Analyse gab:

C	64,60	64,51	—	64,67	—	18 — 1350,0	64,90
H	4,05	3,93	—	4,03	—	7 — 87,5	4,20
Cl	—	21,60	—	21,20	1 — 442,6	21,28
O	—	—	—	—	2 — 200,0	9,62
					2080,1	100,00.

Giesst man Weingeist auf Cinnamylchlorid, so erhält man das cinnamylsaure Aethyloxyd C_4 H_5 O, C_{18} H_7 O_3. Behandelt man Cinnamylchlorid mit trocknem Ammoniak, so erhält man Salmiak und eine aus heissem Wasser krystallisirende, dem Benzamid analoge Substanz. Das Cinnamylchlorid erhitzt sich mit Anilin stark und bildet damit das

Cinnanilid, C_{30} H_{13} NO_2, was man, nach dem Auswaschen des entstandenen Productes mit Wasser, dann mit alkalischem Wasser, in Alkohol löst und in feinen Nadeln krystallisirt erhält. Das Cinnanilid schmilzt bei etwas erhöhter Temperatur und destillirt ohne Zersetzung. Kalilauge greift es kaum an. Mit Kalihydrat erhitzt, zersetzt es sich, indem sich cinnamylsaures Kali und Anilin bilden. Analyse:

C	80,39	80,52	—	30	—	2250,0	80,66
H	6,06	6,20	—	13	—	162,5	5,83
N	—	—	6,41	1	—	177,0	6,35
O	—	—	—	2	—	200,0	7,16
						2789,5	100,00.

Cinnamylcyanid, C_{20} H_7 NO_2, bildet sich, wenn man Cinnamylchlorür über Cyankalium oder Cyanquecksilber rectificirt. Man erhält dann eine Flüssigkeit, die sich an der Luft leicht bräunt und in Blausäure und Zimmtsäure zersetzt. So wie es hier dargestellt wurde, enthielt es noch etwas Chlor, weshalb die unten gegebenen Resultate der Analysen nicht gut mit der Rechnung stimmen.

C	72,23	20	—	1500,0	76,35
H	4,39	7	—	87,5	4,45
N	7,44	1	—	177,0	9,01
O	—	2	—	200,0	10,19
				1964,5	100,00.

Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf Cuminöl und Cuminsäure. Das Cuminöl erhitzt sich, sobald es mit Fünffach-Chlorphosphor in Berührung kommt, und es geht, wenn man destillirt, fast die ganze Menge in die Vorlage über, in der sich zwei Substanzen ansammeln. Die eine siedet bei 111° und ist wiederum das Chlorphosphoroxyd, die andere erst bei höherer Temperatur, etwa bei 250—165°. Diese Substanz ist

Chlorocuminol, C_{20} H_{12} Cl_2. Man erhält es rein, wenn man das unmittelbare Product der Destillation mit Wasser, dann mit alkalischem Wasser wäscht, über Chlorcalcium trocknet und rectificirt. Das Chlorocuminol stellt dann eine flüssige, farblose Substanz dar, die den eigenthümlichen Geruch der chlorhaltigen Körper dieser Klasse

hat. Es siedet bei 255—260°, ist schwerer als Wasser und in Wasser unlöslich, leichtlöslich in Aether und Weingeist. Kalilauge scheint gar nicht darauf einzuwirken. Eine Weingeistlösung von Schwefelwasserstoffschwefelkalium bildet damit Chlorkalium und eine zähe Masse von unangenehmem Geruche. Wie die obige Formel zeigt, unterscheidet sich Chlorocuminol nur dadurch vom Cuminöl, dass dessen beide At. Sauerstoff durch Chlor vertreten sind. Die ganze Reaction kann man leicht durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_{20}\ H_{12}\ O_2 + P\ Cl_5 = P\ Cl_3\ O_2 + C_{20}\ H_{12}\ Cl_2.$$

Das dem Bittermandelöl homologe Cuminöl verhält sich daher zum Fünffach-Chlorphosphor ebenso wie jenes.

Cuminsäure wird von Fünffach-Chlorphosphor bei einer Temperatur von 50—60° angegriffen, es entwickelt sich reichlich Salzsäure, und wenn man das Gemisch destillirt, geht in die Vorlage, neben Chlorphosphoroxyd $P\ Cl_3\ O_2$, eine zweite Substanz, das

Cumylchlorid, $C_{20}\ H_{11}\ Cl\ O_2$, über. Man erhält es rein, indem man die zwischen 250 u. 260° übergehenden Portionen mit Wasser wäscht, über Chlorcalcium trocknet und rectificirt. Es stellte dann eine farblose, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die ein spec. Gew. von 1,070 bei 15° hat, bei etwa 256—258° siedet, und sich an feuchter Luft in Salzsäure und Cuminsäure verwandelt. Schneller geht diese Umsetzung beim Kochen mit Kalilauge vor sich. Mit Weingeist erhitzt es sich stark, und man erhält dann durch Waschen des Productes mit Wasser den Aether der Cuminsäure. Die Analysen des Cumylchlorids sind:

C	65,77	65,85	65,63	20	=	1500,0	65,79
H	6,35	6,18	5,98	11	=	137,5	6,03
Cl	19,70	—	19,72	1	=	442,6	19,41
O	—	—	—	2	=	200,0	8,77
						2280,1	100,00.

Behandelt man das Cumylchlorid mit trocknem Ammoniak, so erhält man das kürzlich von Dumas aus dem Cuminsäureäther mittels Ammoniak und von Field durch Erhitzen des cuminsauren Ammoniaks dargestellte Cuminamid.

Cumanilid, $C_{32}\ H_{17}\ N\ O_2$. Mit Anilin erhitzt sich das Cumylchlorid sehr stark. Man erhält eine dem Benzanilin analoge Substanz, die nach dem Waschen mit alkalihaltigem Wasser und wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist in langen seideglänzenden, der Benzoësäure ähnlichen Nadeln erscheint. Die Analyse dieser Substanz gab:

C	80,32	80,34	32	=	2400,0	80,15
H	7,14	7,01	17	=	212,5	7,11
N	6,08	—	1	=	177,0	5,92
O	—	—	2	=	200,0	6,69
					2989,5	100,00.

Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf Benzilsäure. Der Fünffach-Chlorphosphor wirkt auf Benzilsäure sehr

lebhaft ein. Es entwickelt sich reichlich Salzsäure, während in die Vorlage neben Chlorphosphoroxyd $P Cl_3 O_2$ eine zweite Flüssigkeit übergeht, die einen höheren Siedepunct hat. Sie ist das dem Benzoylchlorid analoge

Benzilchlorid, $C_{28} H_{11} Cl O_4$. Man sammelt die über 250° übergehenden Antheile des Destillates, wäscht sie mit kaltem Wasser und trocknet sie über Chlorcalcium. Nach der Rectification stellen sie eine farblose, stark riechende Flüssigkeit dar, die schwerer ist als Wasser und bei 270° siedet. Sie verwandelt sich an feuchter Luft in Salzsäure und Benzilsäure. Concentrirte Kalilauge bildet damit sehr schnell Chlorkalium und benzilsaures Kali. Ammoniak und Anilin bilden damit krystallisirbare Verbindungen, die nicht weiter untersucht wurden. Die Analyse gab:

C	68,36	68,41	28	=	2100,0	68,18
H	4,38	4,58	11	=	137,5	4,46
Cl	14,00	—	1	=	442,6	14,35
O	—	—	4	=	400,0	13,01
					3080,1	100,00.

Benzoin wird gleichfalls von Fünffach-Chlorphosphor angegriffen, es bildet sich auch hierbei Chlorphosphoroxyd $P Cl_3 O_2$ und verschiedene andere Producte, die schwierig zu trennen waren und nicht weiter untersucht wurden.

Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf Anissäure. Die Anissäure wird vom Fünffach-Chlorphosphor heftig angegriffen, es bildet sich unter Salzsäureentwickelung Chlorphosphoroxyd und

Anisylchlorid, $C_{16} H_7 Cl O_4$. Man erhält diese Substanz rein, wenn man den bei 250—270° destillirenden Theil des ursprünglichen Gemisches für sich sammelt und wie die vorhin beschriebenen Körper behandelt. Das Anisylchlorid bildet im reinen Zustande eine farblose Flüssigkeit, die einen sehr starken Geruch und eine Dichte von 1,261 bei 15° hat. An der Luft zersetzt sie sich bald in Salzsäure und Anissäure. Alkohol bildet damit unter starker Erhitzung Anissäureäther. Aehnlich verhält sich Holzgeist. Es steht zur Anissäure in derselben Relation, wie Benzoylchlorid zur Benzoësäure. Die Analysen ergaben:

C	56,13	56,09	55,94	16	=	1200,0	56,33
H	4,26	4,28	4,35	7	=	87,5	4,10
Cl	20,95	21,01	—	1	=	442,6	20,78
O	—	—	—	4	=	400,0	18,79
						2130,1	100,00.

Anisamid, $C_{16} H_9 N O_4$, entsteht aus dem Anisylchlorid, wenn man es mit trocknem Ammoniak behandelt. Das Gemisch erhitzt sich stark, und es bildet sich darauf eine feste, in Alkohol lösliche Substanz, die man aus der Lösung in Weingeist in schönen Prismen krystallisirt erhält. Man kann diese Verbindung auch durch Be-

handeln des Anisäureäthers mit Ammoniak erhalten. Die Analysen dieser Substanz gaben:

C	63,48	16	=	1200,0	63,51
H	6,01	9	=	112,0	5,95
N	9,48	1	=	177,0	9,36
O		4	=	400,0	21,10
				1889,0	100,00.

Anisanilid, $C_{28}H_{13}NO_4$. Bringt man Anilin mit Anisylchlorid zusammen, so erwärmt es sich sehr stark. Man erhält eine feste Substanz, die nach wiederholtem Krystallisiren aus Weingeist in nadelförmigen Krystallen erscheint, welche bei gelinder Wärme sublimiren und sich in sehr glänzenden weissen Nadeln wieder absetzen. Man fand bei der Analyse dieser dem Benzanilid entsprechenden Substanz:

C	74,16	73,71	28	=	2100,0	73,96
H	5,83	5,87	13	=	162,5	5,72
N	6,44	—	1	=	177,0	6,23
O	—	—	4	=	400,0	14,06
					2839,5	100,00.

Anisylwasserstoff liefert ebenfalls neben Chlorphosphoroxyd ein neues Product, wenn er mit Fünffach-Chlorphosphor zusammengebracht wird, doch wird der grösste Theil in der Retorte bald schwarz, und es wurde nicht genug erhalten, um das Product näher untersuchen zu können.

Ein Nitranisylchlorid, was dem Nitrobenzoylchlorid entspricht, existirt wahrscheinlich, denn man erhält bei Behandlung der Nitranissäure mit Fünffach-Chlorphosphor Chlorphosphoroxyd PCl_3O_2 und eine dunkelgelbe Flüssigkeit, die erst bei höherer Temperatur kocht und sich an der Luft in Salzsäure und Nitranissäure zerlegt. Sie liefert ferner mit Alkohol den Nitranissäureäther.

Was nun die Wirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf dergleichen sauerstoffhaltige Körper anbetrifft, so ist in Obigem angegeben, dass der Benzoësäureäther nicht davon angegriffen wurde, während dieses bei Benzoësäure und Nitrobenzoësäure der Fall war. Schreibt man nun

die Benzoësäure $C_{14}H_5O_3, HO$
die Nitrobenzoësäure $C_{14}H_4NO_4, HO$
den Bensoësäureäther $C_{14}H_5O_3 + C_4H_5O$,

so erscheint es leicht erklärlich, dass der Fünffach-Chlorphosphor auf die ersten beiden Körper und nicht auf den letzten einwirkt, nämlich aus dem Grunde, weil derselbe sich mit Wasser, wie bekannt ist, leicht zersetzt, während das Aethyloxyd, was in der letzten Verbindung dessen Stelle einnimmt, nicht darauf einwirkt. Solche Körper, welche den Sauerstoff in Form von Wasser enthalten, werden daher wahrscheinlich diejenigen sein, welche überhaupt vom Fünffach-Chlorphosphor angegriffen werden.

Weiter ausgedehnt schliesst Cahours: da das Aethyloxyd nicht

vom Fünffach-Chlorphosphor, wohl aber der Weingeist davon angegriffen wird, indem aus letzterer Reaction Chlorphosphoroxyd $P\,Cl_3\,O_2$ und salzsaures Aethyloxyd hervorgeht: $C_4\,H_6\,O_2 + P\,Cl_5 = P\,Cl_3\,O_2 + C_4\,H_5\,Cl + H\,Cl$ entsteht; so muss das At. Sauerstoff im Aether nicht in derselben Form, wie das zweite At. Sauerstoff im Weingeiste enthalten sein. Auch sprechen die Versuche über die Einwirkung des Chlors auf beide Körper hierfür; denn REGNAULT und MALAGUTI erhielten dabei mit Aether sehr einfache Substitutionsproducte, während die Producte, die aus dem Chloren des Weingeistes entstehen, viel complicirter sind. Das At. Wasser, wie CAHOURS meint, ist hiervon die Ursache und liefert Oxydationsproducte. (*Ann. de Chim. et de Phys. 3. Ser. T. XXIII. p.* 327—358.)

Ueber die Anwendung des Salmiaks in der analytischen Chemie, von H. ROSE.

ROSE hat vor Kurzem (s. dies. Jahrg. S. 261) darauf aufmerksam gemacht, dass man zu quantitativen Scheidungen sehr oft sich des Salmiaks bedienen kann, indem er verschiedene Metalloxyde in Chloride verwandelt, wenn man sie damit erhitzt. Indem dann die flüchtigeren Chloride entweichen, können sie von weniger flüchtigen getrennt werden. Es werden aber nicht blos Oxyde, sondern auch manche Schwefelmetalle durch Salmiak in Chloride verwandelt, so das Schwefel Antimon, -Arsen, -Tellur, -Zinn. ROSE fügt seinen früheren Bemerkungen Nachstehendes über das Verhalten verschiedener Körper zu Salmiak hinzu:

Titansaure Salze. Glüht man Titansäure mit Salmiak, so wird das ammoniakalische Salz verflüchtigt, ohne dass die Titansäure an Gewicht abnimmt.

Die Titansäure bildet mit den Alkalien nur saure unlösliche Salze. Sie sind in Chlorwasserstoffsäure auflöslich, aber ganz unlöslich, wenn sie durch Glühen ihren Wassergehalt verloren haben. Es ist also sehr schwierig, ihre Zusammensetzung zu bestimmen, wenn man zugleich den Wassergehalt nicht blos durch den Verlust finden will. Es geht dies aber sehr leicht an, wenn man sie der Behandlung mit Salmiak unterwirft. Man bestimmt zuerst den Wassergehalt durchs Glühen, mengt die geglühte Verbindung mit Salmiak, glüht das Gemenge, und wiederholt diese Operation so lange, bis keine Gewichtszunahme mehr erfolgt. Während die Titansäure dabei unverändert bleibt, hat das Alkali Sauerstoff verloren und Chlor aufgenommen; es lässt sich daher blos durch die Gewichtszunahme die ganze Zusammensetzung des wasserfreien Salzes berechnen. Denn es verhält sich die Differenz der Atomgewichte des Sauerstoffs und des Chlors zum Atomgewichte des Chlors, wie der Gewichtsüberschuss zu der Menge des Chlors in der mit Salmiak behandelten Masse; durch diese Chlormenge findet man die des alkalischen Metalls, und die der Titansäure.

Eine einfache Controle dieser Bestimmung ist die, dass man die mit Salmiak geglühte Masse mit Wasser behandelt, welches das alkalische Chlormetall auflöst, dessen Menge durch Abdampfen bestimmt werden kann, während die Titansäure ungelöst zurückbleibt.

Aus den Untersuchungen ergab sich, dass das bei 100° getrocknete Kalisalz nach der Formel $KO, 6\,TiO_2 + 3\,HO$, das Natronsalz aber nach der Formel $2\,NaO, 9\,TiO_2 + 5\,HO$ zusammengesetzt ist. Ersteres bildet ein Pulver, das unter dem Mikroskope ganz krystallinisch erscheint, letzteres ist unter dem Mikroskope ganz unkrystallinisch und besteht aus glasartigen Stücken.

Schwefelsaure Salze. Die schwefelsauren Alkalien werden durchs Glühen mit Salmiak vollständig in alkalische Chlormetalle verwandelt, aus deren Gewicht sich genau die Menge des schwefelsauren Salzes ergiebt. Schwefelsaure Baryterde wird ebenfalls durchs Glühen mit Chlorammonium zersetzt, aber es ist fast unmöglich, es dahin zu bringen, dass die Zersetzung vollständig ist, weil das entstandene schmelzende Chlorbaryum die unzersetzte schwefelsaure Baryterde gegen die Zersetzung schützt. Schwefelsaure Magnesia hingegen wird durch Salmiak nicht zersetzt.

Selensaure Salze. Selensaure Baryterde verwandelt sich, mit Salmiak geglüht, in eine Mengung von selenigsaurer Baryterde und Chlorbaryum, welche von freiem Selen braun aussieht.

Thonerdeverbindungen. Fein zerriebene geglühte Thonerde verflüchtigt sich durch Behandlung mit Salmiak grösstentheils. Ein kleiner Theil aber, der von gröberer Beschaffenheit ist, widersteht hartnäckig der Einwirkung des Chlorammoniums. Die Thonerde bekommt endlich durch das lange Glühen eine solche Beschaffenheit, dass sie nicht mehr durch Salmiak zerlegt werden kann.

Schwefelsaure Thonerde, mit Chlorammonium geglüht, verflüchtigt sich ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Kali-Alaun hingegen wird zwar vollständig zerlegt, es bleibt aber nicht reines Chlorkalium zurück, sondern die schwer flüchtige Doppelverbindung vom Chloraluminium und Chlorkalium.

Beryllerde. Ihre Verbindungen verhalten sich gegen Salmiak den Thonerdeverbindungen sehr ähnlich. Die lockere kohlensaure Beryllerde wird schneller durch Chlorammonium zersetzt, als die durch Ammoniak gefällte Erde, doch auch erstere kann nicht vollständig durch erneute Behandlung mit Chlorammonium verflüchtigt werden. Je öfterer man die Erde glüht, um desto mehr widersteht sie der ferneren Zersetzung durch Salmiak.

Eisenoxyd. Wird dasselbe mit Salmiak gemengt geglüht, so schmilzt die Mengung, steigt aber leicht aus dem Tiegel. Es verflüchtigt sich viel Eisen als Chlorid in rothen Dämpfen, und innerhalb des Tiegels setzt sich an die Wände desselben Eisenoxyd von krystallinischer Beschaffenheit, durch Oxydation aus dem Chlorid entstanden.

Manganoxyde. Sie verwandeln sich durch Behandlung mit

Salmiak in Manganchlorür, in welchem sich durch Oxydation etwas Manganoxyd-Oxydul bildet.

Nickeloxyd und Kobaltoxyd. Sie verwandeln sich, mit Chlorammonium geglüht, in regulinische Metalle. Arseniknickel (Nickelspeise) hingegen wird nur theilweise zersetzt, indem Arsenik sich verflüchtigt, und das Nickel als Chlornickel zurückbleibt.

Wismuthoxyd. Es reducirt sich unter lebhafter Verpuffung zu metallischem Wismuth.

Silberverbindungen. Chlorsilber mit Chlorammonium gemengt und geglüht verändert sich nicht. Silberoxyd mit Salmiak geglüht hinterlässt sowohl metallisches Silber als auch Chlorsilber. Durch die erste Einwirkung der Hitze wird ein Theil des Oxyds zu metallischem Silber reducirt, das durchs Glühen mit Salmiak nicht verändert wird; der Theil des Oxyds, der durch die Hitze nicht reducirt worden ist, wenn das Chlorammonium zu wirken anfängt, verwandelt sich in Chlorsilber. — Antimonsilber (natürliches, grobkörniges von Wolfach, Ag, Sb) wird durch Salmiak nur unvollständig zersetzt. Durch oft erneute Behandlung würde endlich metallisches Silber zurückbleiben, denn je öfterer man es mit Salmiak glüht, desto mehr nimmt das Antimonsilber an Gewicht ab, und desto minder spröde wird der Rückstand.

Bleiverbindungen. Bleioxyd mit Salmiak geglüht verwandelt sich in Chlorblei, das beim Zutritt der Luft und bei erneutem Zusetzen von Salmiak sich gänzlich verflüchtigen kann. Schwefelblei mit Chlorammonium geglüht, giebt einen geschmolzenen schwarzbraunen Rückstand, eine Verbindung von Chlor- und Schwefelblei, die beim Zutritte der Luft starke Dämpfe von Chlorblei ausstösst, und sich endlich durch erneutes Zusetzen von Salmiak gänzlich verflüchtigen kann.

Zinkoxyd. Es verflüchtigt sich, mit Salmiak gemengt, vollständig als Chlorzink, doch sehr schwer beim Ausschlusse der Luft.

Entwässertes schwefelsaures Zinkoxyd schäumt, mit Chlorammonium geglüht, sehr stark; der Rückstand kann endlich durch erneute Behandlung mit Salmiak vollständig verflüchtigt werden.

Chromoxyd und chromsaure Salze. Ersteres erleidet durchs Glühen mit Salmiak keine Veränderung; die chromsauren Alkalien aber hinterlassen eine Mengung von Chromoxyd und alkalischen Chlormetall, welches sich bei Behandlung mit Wasser auflöst, während das Chromoxyd ungelöst bleibt. Durch diese Behandlung können die chromsauren Alkalien leicht und genau analysirt werden. Das bekannte Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Chromoxyd verwandelt sich nach dem Entwässern, und nach dem Glühen mit Salmiak in eine Mengung von Chromoxyd und Chlorkalium.

Kieselsäure. Nicht stark geglühte Kieselsäure verliert durch Behandlung mit Salmiak zwar etwas an Gewicht, aber durch längeres Glühen wird sie in einen solchen Zustand der Dichtigkeit versetzt, dass sie der Behandlung mit Chlorammonium widerstehen kann.

Krystallisirtes kieselsaures Natron, im entwässerten Zustande wird durch Glühen mit Salmiak nur zum kleinsten Theile zersetzt.

Phosphorsaure Salze. Phosphorsaures Natron mit Salmiak geglüht nimmt an Gewicht zu; aber das Gewicht des Rückstandes vermindert sich durch fernere Behandlung mit Salmiak, bleibt aber immer grösser, als das des angewandten phosphorsauren Salzes. Es findet eine theilweise Zersetzung statt: es bildet sich Chlornatrium, und etwas Phosphorsäure wird als Chlorid ausgetrieben. Glüht man länger, nachdem der Salmiak sich verflüchtigt hat, so wird durch die Phosphorsäure und durch den Einfluss der atmosphärischen Luft und der Feuchtigkeit derselben Chlor als Chlorwasserstoffsäure ausgetrieben, woher das abwechselnde Zu- und Abnehmen des Gewichts entsteht. — Phosphorsaure Kalkerde wird durchs Glühen mit Salmiak nicht zersetzt.

Antimonverbindungen. Der Verfasser hat schon früher gezeigt, dass aus den antimonsauren Alkalien der Antimongehalt gänzlich durch Salmiak ausgetrieben, und das Alkali mit Genauigkeit als Chlormetall bestimmt werden kann. Sehr gut können durch die Behandlung mit Salmiak die Verbindungen der alkalischen Schwefelmetalle mit Schwefelantimon, namentlich das unter dem Namen des Schlippe'schen Salzes bekannte Schwefelsalz aus Schwefelnatrium und Schwefelantimon analysirt werden. Bei letzterem bleibt nach der Behandlung mit Chlorammonium reines Chlornatrium zurück, ganz frei von jeder Spur von Antimon und Schwefel.

Arseniksaure Salze. Dass die arseniksauren Alkalien mit grosser Leichtigkeit durch Salmiak in alkalische Chlormetalle verwandelt werden, hat der Verfasser schon früher gezeigt. Auch arseniksaure Kalkerde hinterlässt nach dem Glühen Chlorcalcium, nicht aber arseniksaure Magnesia, welche ziemlich unverändert durch die Behandlung mit Salmiak bleibt. Sie kann durch schwefelsaures Ammoniak, wie es scheint, vollständig zerlegt werden, doch ist dieses ammoniakalische Salz bei quantitativen Bestimmungen nicht gut anwendbar, da es beim Erhitzen schmilzt und stark schäumt, so dass ein Uebersteigen der Masse aus dem Tiegel schwer zu vermeiden ist.

Borsaure Salze. Borax wird durch das Glühen mit Salmiak nicht verändert; letzterer entweicht beim Erhitzen, ehe der Borax anfängt zu schmelzen.

Fluormetalle. Fluornatrium wird durch Glühen mit Salmiak zersetzt, jedoch schwer. Die Decke des schmelzenden Chlornatriums schützt das noch unzersetzte Fluornatrium gegen die fernere Zersetzung durch Salmiak. Schwerer als Fluornatrium wird Fluorcalcium durch Chlorammonium zersetzt.

Brommetalle. Bromnatrium wird zwar durchs Glühen mit Chlorammonium, aber nicht vollständig zerlegt. Der durch oftmalige Behandlung mit Salmiak erhaltene Rückstand besteht zwar grösstentheils aus Chlornatrium, enthält aber immer nicht ganz unbedeutende Mengen von Bromnatrium.

Iodmetalle. Iodkalium wird durchs Glühen mit Salmiak, je-

doch selbst nach oft wiederholter Behandlung nicht vollständig in Chlorkalium verwandelt.

Es ist bemerkenswerth, nicht nur dass das Chlorammonium die Brom- und Iodmetalle nicht vollständig zersetzen kann, sondern auch, dass es sich eben so wie gegen diese auch gegen die Fluormetalle verhält, deren theilweise Zersetzbarkeit durch Salmiak nicht voraus-zusehen war.

Salpetersaure Salze. Salpetersaures Kali wird leicht und vollständig durch Chlorammonium zersetzt, und giebt genau die dem Salze entsprechende Menge von Chlorkalium. (*Bericht der Akadem. der Wissensch. zu Berlin, Mai* 1848.)

Ueber die Abwesenheit des Kupfers und Bleis im Blute, nach Melsens.

Melsens hat im Jahre 1843 gemeinschaftlich mit Dr. N. Guillot den Vorschlag gemacht, bei Vergiftungen durch Metalle Iodkalium gegen die chronischen Affectionen zu geben. Die Versuche, welche diese Gelehrten anstellten, erstreckten sich auf Vergiftungen durch Blei und Quecksilber. Dieser Vorschlag stützte sich auf die bekannte Thatsache, dass die alkalischen Iodüre sich sehr leicht mit anderen Iodmetallen und Metallsalzen zu löslichen Doppelverbindungen vereinigen. Da nun das Iodkalium so sehr schnell in den Harn übergeht, so besteht der Plan dieser Heilungsmethode darin, die Metalle, die sich im Organismus befinden, in solche lösliche Doppelverbindungen zu verwandeln, die durch die Harnwege entleert werden sollen. Stickstoffhaltige Substanzen hindern die Entstehung derartiger Verbindungen nicht, Iodkalium löst z. B. den Niederschlag von Quecksilberchlorid mit Eiweiss sehr leicht auf.

Bei der Bearbeitung dieses Gegenstandes war die Frage, bis zu welchen Quantitäten Blei und Kupfer normal im Blute enthalten sein können, besonders ins Auge zu fassen, da unter Anderen namentlich Millon kürzlich Blei und Kupfer als im Blute normal enthalten nachgewiesen zu haben glaubt. Melsens setzt nun in die Richtigkeit der Resultate Millon's einige Zweifel, die wohl begründet zu sein scheinen. Bekanntlich hat Millon das Blut mit Chlor behandelt und namentlich Kieselerde, Mangan, Blei und Kupfer gefunden. Melsens vermisst nun unter den Angaben Millon's die Belege, dass alle diese Substanzen nicht aus dem Glase der Gefässe herrührten, das durch die Salzsäure, welche sich während der Behandlung mit Chlor bildete, leicht angegriffen werden konnte. Ohnehin enthält das Chlorgas, wenn es nicht sehr gut gewaschen ist, sehr leicht Mangantheile. Was nun diese Bestandtheile anbetrifft, so hat Melsens bei Untersuchung des Blutes von 9 Frauen, 4 Männern, 7 Pferden und einem Hunde keine Spur von Blei und Kupfer nachweisen können, wiewohl die von ihm angewandten Methoden der Art sind, dass diese Metalle, wenn sie zugegen gewesen wären, hätten gefunden werden müssen. Be-

sonders hervorzuheben ist aber, dass bei diesen Versuchen die Behandlung mit Chlor nur in Porcellangefässen von Sèvers vorgenommen, dass ferner die Gefässe vor dem Gebrauche mit Königswasser ausgewaschen, die Filter mit Ammoniak, verdünntem Königswasser und Wasser ausgezogen wurden, sowie dass man zur Gasleitungsröhre für das Chlor ein Rohr aus schwerschmelzbarem (bleifreiem) Glase anwandte und dass das Chlor gut mit stark durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser gewaschen und alle dabei gebrauchten Materialien auf ihre Reinheit geprüft wurden.

Wir übergehen hier die Beschreibungen der einzelnen 21 Versuche, die Melsens mit dem oben angegebenen Resultate angestellt hat, fügen indessen noch einige von den Schlussbemerkungen des Verf. hinzu. Wenn mit diesen Versuchen auch nichts weiter bewiesen ist, als dass in diesen 21 Fällen weder Blei noch Kupfer im Blute enthalten war, so ist das normale Vorkommen dieser beiden Metalle im Sinne Millon's noch bei weitem nicht festgestellt. Es dürfte ferner nach Melsens zu bezweifeln sein, dass die Chlorose ihren Grund in einem Mangel des Bleis und Kupfers im Blute habe, eine solche Chlorose möchte demnach wohl blos in der Einbildung des Prof. Val-de-Grâce existiren, während diese Metalle sich sehr wahrscheinlich in seinen Filtern, Gefässen, Reagentien etc. finden werden. Millon giebt als Verfahren, diese Metalle zu bestimmen, an: „Man dampfe die Flüssigkeit, die man nach der Behandlung des Blutes mit Chlor erhält, ab, glühe den Rückstand noch eine kurze Zeit, um einen Rückhalt organischer, vom Chlor nicht löslich gemachter Materie fortzuschaffen und behandele den unlöslichen Rückstand der Asche wie ein Mineral, in dem man Kieselsäure, Mangan, Blei und Kupfer nachzuweisen hat." Melsens macht hierauf bezüglich den Einwurf, dass sich beim Abdampfen einer salzsauren Flüssigkeit, namentlich aber beim Erhitzen des Rückstandes, der jedenfalls Salmiak enthält, welcher sich durch die Einwirkung des Chlors auf die stickstoffhaltigen Materien bildete, ein Theil vom Kupfer- und Bleichlorid verflüchtigen muss, und tadelt, da dergleichen Behandlungsweisen bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zu bedeutungsvollen Irrthümern führen müssen, die Leichtfertigkeit solcher Bearbeitungen. (*Ann. d. Chem. et de Phys.* 3 *Sér. T. XXIII. p.* 358—372).

Kleinere Mittheilungen.

Ueber die Benutzung eines Auswuchses der *Artemisia odoratissima*, von Goyon. Die Bewohner des hohen Plateao's von Nordafrika bedienen sich eines baumwollenähnlichen Auswuchses der *Artemisa odoratissima* als vortrefflichen Feuerschwamm. Dieser Auswuchs entsteht durch ein 3—4 Millim. grosses Insect aus der Klasse der Hymenopteren, was der Verf. an der Basis, woselbst sich der Auswuchs in die Rinde der Pflanze verzweigt, fand. Es ist eine neue Species der Gattung Eurytoma. In der Mitte dieses Auswuchses findet man eine durch Krankheit hervorgerufene fadenförmige Verlängerung der Rinde und von hieraus strah-

lenförmig verzweigte weissliche Fäden, die einen baumwollenartigen Knäuel von Haselnussgrösse bilden.

Die Araber kennen dieses Product unter dem Namen Caho und brauchen es als Zunder. Es fängt in jedem Stadium seiner Ausbildung ausserordentlich leicht Feuer. Die Pflanze ist in jenen Ländern ausserordentlich verbreitet. Goyon hat die Anwendung dieses Productes auf einer Reise auf den hohen Plateau's von Algezien durch Araber kennen gelernt. Ein ähnliches von der *Artemisia chinensis* stammendes Product ist bekannt, was nach einigen Reisenden, die es beschrieben haben, ein natürlicher Flaum der Pflanze sein soll, nach des Verf. Meinung aber gewiss desselben Ursprungs wie dieses ist. (*Compt. rend. T. XXVII. p.* 86—87.)

Ueber den Terpentin von Chios, von Landerer. In Chios finden sich in der Nähe der Mastixpflanzungen kleine Waldungen von *Pistacia Terebinthus.* Im Monate November gräbt man um jeden dieser Bäume ziemlich tiefe Gruben, damit sich darin das Regenwasser während der Regenmonate sammeln kann. Im Monate März wird diese Grube ausgefüllt und der Baum selbst mit einer 2—3 Fuss hohen Schicht von Erde umgeben, um die Verdunstung der Feuchtigkeit in der Erde zu hindern. Im Mai macht man kleine Einschnitte in die Rinde des Baums, in die man kleine Holzstücke steckt. Das Ausfliessen des Terpentins dauert vom Mai bis Ende September, doch liefert ein starker Terpentinbaum höchstens 3—4 Unzen dieses Terpentins, der derhalb ausserhalb Chios wenig bekannt ist und nur in kleinen Gefässen von 2 Pfd. Inhalt nach Smyrna und Constantinopel ausgeführt wird, wo er sehr theuer (die Drachme zu 6 Paraden = 12 Kr.) verkauft wird.

Dieser Chios-Terpentin hat einen schwachen, aber sehr balsamischen Geruch, den man in den Wäldern des Baumes ebenfalls bemerkt, und einen schwachen, bitteren Geschmack. Er ist vollkommen klar durchsichtig, farblos und in frischen Tropfen am Baume hängend den Mastixtropfen ähnlich.

Auf Cypern gewinnt man von demselben Baume eine viel geringere Terpentinsorte, die man in Bocksfellen nach Smyrna und Beyruth führt, wo sie unter dem Namen Schakisi bekannt ist. Sie ist viel weniger sorgfältig gesammelt und unrein, mit Sand und Holzstückchen gemengt, und in viel niedrigerem Preise (die Drachme zu 1—2 Paraden). Man giebt sie auf Cypern während der Gährung des Weines in die Fässer, der Wein soll dadurch einen angenehmen balsamischen Geruch und Geschmack erhalten und sich besser conserviren. (*Buchn. Rep.* 2. *R. Bd. XLIX. S.* 356—358.)

Notiz über ein kohlensaures Zinkoxyd-Kupferoxyd, von A. Connell. Ein blassgrünes Mineral von Matlock mit blättriger Structür und Perlmutterglanz, das in kleinen Partikeln im Muttergestein zerstreut lag, bestand nach einer vom Prof. A. Connell angestellten Analyse aus

Kohlensäure u. Wasser	2,75
Kupferoxyd	32,5
Zinkoxyd	42,7
Talkerde } Talk }	Spuren
	102,7.

Diese Verhältnisse entsprechen der Formel $2\binom{CuO}{Zn}CO_2 + HO$, die 27,9 p. c. für Kohlensäure und Wasser verlangt. Das Mineral scheint Aurichalcit oder ein demselben nahe verwandtes zu sein. (*Edinburg. new phil. Journ.* 1848. *Vol. XLV. p.* 36—37.)

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch Leopold Voss in Leipzig zu beziehen.

Anzeige

die Aussetzung der Generalversammlung betreffend und Ausschreibung eines allgemeinen Apotheker-Congresses.

In voriger Generalversammlung war der Beschluss gefasst worden, die diesjährige in Münster stattfinden zu lassen. Die Directorial-Conferenz hatte deshalb bereits Anordnungen getroffen. Die gewaltige politische Aufregung durch ganz Deutschland hat indessen alle Gemüther so in Anspruch genommen, dass vor der Hand an einen ruhigen wissenschaftlichen Verkehr nicht zu denken sein dürfte. Die Sorge für das Wohl des deutschen Vaterlandes, und die Einleitung, die gelockerten Bande so vieler staatlicher Verhältnisse wieder in eine feste, dauernde Vereinigung zu verbinden, ist es, welche vor Allem jetzt das Gemüth eines jeden Vaterlandsfreundes erfüllt. In die staatlichen Verhältnisse, welche so wesentliche Umänderungen verlangen, greifen auch die nothwendigen Reformen der einzelnen Stände und Fachgenossenschaften mit ihren gesetzlichen Gestaltungen ein, und diese Frage einer glücklichen Lösung entgegenzuführen, ist ein unabweisbares Bedürfniss. Nach Rücksprache mit vielen ausgezeichneten Collegen des ganzen grossen Gesammtvaterlandes hat daher das unterzeichnete Directorium des norddeutschen Apothekervereins beschlossen, die diesjährige Generalversammlung auszusetzen, statt derselben aber einen Congress der deutschen Apotheker in Leipzig stattfinden zu lassen und zwar am 12. u. 13. Sept. d. J., wobei die Reformverhältnisse der deutschen Pharmacie allseitig erwogen werden sollen. Vorläufig bis zum Erscheinen eines Programms* wird der Wunsch ausgesprochen, dass die Collegen in ihren Kreisen gleichzeitige Besprechungen einleiten mögen, damit nicht allein die nothwendigen Puncte erwogen werden, sondern für jeden Kreis auch ein oder einige Sprecher erwählt werden können, welche bei den Verhandlungen das Wort führen, um eben desto leichter diesen Congress glücklichen Ergebnissen entgegenzuführen.

Zur Theilnahme an diesem Congresse werden alle Apotheker, welche selbstständig Apotheken verwalten, hierdurch eingeladen.

Sehr wünschenswerth erscheint es, dass bei diesem Congresse sich auch die anderen deutschen Apotheker-Vereine in Baiern, Wartemberg, Baden, Hessen, Nassau, Sachsen, Ostpreussen u. Oesterreich betheiligen, da keine Sonderinteressen eines Vereins, sondern das allgemeine Beste der deutschen Pharmacie berathen werden sollen.

Ueber die zu erwählenden Localitäten werden die Herren Collegen in Leipzig Auskunft gefälligst ertheilen.

Im Juli 1848.

Das Directorium des norddeutschen Apotheker-Vereins.

* S. No. 36.

Berichtigung.

Im Programm zum Apotheker-Congresse S. 576 dieses Centralblattes muss es heissen:

Die Eröffnung findet am Morgen des 12. Septbrs. statt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld in Leipzig.

Pharmaceutisches Central-Blatt.

30. August 1848. **№ 39.**

Redaction: Dr. W. Knop.

Chemie.

Untersuchung des Krapps, von SCHUNCK.

SCHUNCK hat über die Krappwurzel eine sehr sorgfältige Untersuchung angestellt, deren Schwierigkeiten aus den früheren Arbeiten verschiedener Chemiker hinreichend bekannt sind. So weit es die für die Färberei wichtigen Stoffe betrifft, sind es acht in der durch Auskochen der Krappwurzel mit Wasser hervorgehenden Flüssigkeit enthaltene Stoffe, welche in Betracht kommen.

Nämlich 1) das Alizarin, $C_{14} H_5 O_4 + 3 HO$ (krystall.). Dieses ist, so wie es die Entdecker desselben ROBIQUET und COLIN behaupteten, auch nach SCHUNCK der Hauptfarbstoff, der die Krappfarben liefert. RUNGES Krapppurpur und Krapproth sind nach SCHUNCK Gemenge von Alizarin mit den unten genannten beiden Harzen. Das Alizarin geht bei Behandlung mit verdünnter Salpetersäure oder Eisenoxydsalzen in eine krystallisirbare Säure $C_{14} H_5 O_7$ über, die SCHUNCK Alizarinsäure nennt. Diese Säure verflüchtigt sich beim Erhitzen ohne Rückstand, das Product ist eine neue, durch Wasseraustritt entstandene ebenfalls krystallisirbare Säure, die Pyroalizarinsäure, $C_{28} H_7 O_{11} = 2 (C_{14} H_5 O_7) - 3 HO$.

2) Das Rubiacin, $C_{31} H_9 O_{10}$ der zweite Farbstoff der Krappwurzel, der nur im gebundenem Zustande*) Beizen färbt, er geht unter Einwirkung von Eisenoxydsalzen in eine neue Säure, Ru-

*) S. in folgender Nr. die Note.

biacinsäure, C_{31} H_7 O_{13} + H O über und kann aus dem Kalisalze dieser Säure KO, C_{31} H_7 O_{13} durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von etwas freiem Alkali rein dargestellt werden. Das Rubiacin ist wahrscheinlich in der Wurzel, die Rubiacinsäure nicht darin enthalten. RUNGE's Krapporange ist unreines Rubiacin.

3) Das Rubian, in dünnen Schichten ein gelber, in dickeren ein gelbbrauner Bitterstoff, dessen conc. gelbe Lösung im Wasser zur Gallerte gesteht. Die Lösung schmeckt bitter und setzt beim Abdampfen an der Luft eine dem folgenden Alphaharz ähnliche Substanz ab. Das Rubian entwickelt mit Kali Ammoniak und ist der einzige stickstoffhaltige Bestandtheil des Krapps.

4) Das Alphaharz der Krappwurzel, dunkelbraun bis röthlichbraun, in der Kälte zerreiblich, bei 65° weich, gegen 100° schmelzbar, bei der Krappfärberei unnütz und schädlich, weil die ungebeizten Stellen des Zeugs, die weiss bleiben sollen, eine schlechte gelbe Farbe dadurch annehmen.

5) Das Betaharz der Krappwurzel, setzt sich in siedender Alkohollösung als hellbraunes Pulver ab, ist in siedendem Wasser weich, in seinem Verhalten zu gebeizten Zeugen dem vorigen gleich.

6) Pektinsäure wird durch etwas Farbstoff gefärbt, übrigens mit ihren eigenthümlichen Reactionen erhalten.

7) Das Xanthin KUHLMANN's oder Krappgelb RUNGE's, ein in einem gelben oder braunen Syrup nicht völlig rein erhaltener Stoff, an und für sich gebeizte Zeuge nicht färbend. An der Luft wird seine Lösung braun und nun nehmen mit Eisen- und Thonerdebeizen versehene Zeuge eine braune Färbung an den gebeizten, und einen braunen Stich an den ungebeizten Stellen an.

8) Diesen Stoffen ist dann nach oxydirter Extractivstoff beigemengt.

Den Schluss der Abhandlung bildet ein Ueberblick über die Eigenschaften dieser Stoffe in Bezug auf rationelle Behandlung der Krappwurzel in der Färberei.

WATT, KUHLMANN (1823), BUCHHOLZ und JOHN haben zuerst Versuche über die Krappwurzel angestellt, ROBIQUET und COLIN 1826 eine genauere Untersuchung darüber geliefert, wobei sie das Alizarin entdeckten. GAULTIER DE CLAUBRY und PERSOZ studirten etwa zu derselben Zeit die Einwirkung der conc. Schwefelsäure auf Krapp und zeigten, dass dieser Farbstoff dabei nicht zerstört werde. Sie bezeichneten zwei Producte, die sie aus der schwefelsauren Flüssigkeit durch Zusatz von kohlensaurem Natron und Alaun erhielten, mit dem Namen Krapproth und Krapprosa. KUHLMANN entdeckte bald darauf das Xanthin als einen eigenthümlichen Farbstoff. RUNGE beschrieb 1835 fünf von ihm dargestellte Substanzen: Krapproth Krapppurpur, Krapporange, Krappgelb (Xanthin) und Krappbraun, wovon er die drei ersten zum Färben tauglich hielt. SCHIEL hat (s. Centralblatt 1847 S. 81) den Krapppurpur und das Krapproth, nach RUNGE's Verfahren dargestellt und untersucht, und dem Krapproth die Formel C_{28} H_9 O_9, dem Krapppurpur die Formel C_{28} H_{10} O_{15} beigelegt.

SCHUNCK hat zu der in Folgendem beschriebenen Untersuchung frische Krappwurzeln, die wenige Wochen vorher geerntet, waren, angewandt. Es zeigte sich am vortheilhaftesten, um alle in der Wurzel enthaltenen Substanzen zu erhalten, die grob zerriebene Wurzel mit kochendem Wasser (16 Quart auf 1 Pfd.) zu behandeln. Nach mehrstündigem Kochen wurde die Flüssigkeit noch kochend durch ein Stück Zitz gegossen. Sie war von dunkelbrauner Farbe und auf Zusatz von Säure entstand ein dunkelbrauner Niederschlag, während die Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe annahm*). Der braune Niederschlag, gleichviel, ob man Schwefelsäure, Salzsäure oder Oxalsäure anwandte, wurde durch Decantiren und Filtriren von der Flüssigkeit getrennt und der Säureüberschuss desselben mit kaltem Wasser ausgewaschen. Obgleich die Menge dieses Niederschlags verhältnissmässig gering ist, so enthält er doch allen Farbstoff der Lösung, im Ganzen aber sieben verschiedene Substanzen, nämlich: zwei Farbstoffe, zwei Harze, einen Bitterstoff, Pektinsäure und eine dunkelbraune Substanz, wahrscheinlich oxydirten Extractivstoff. Der eine der beiden Farbstoffe ist ROBIQUET's Alizarin, der andere aber ein neuer Körper, den SCHUNCK mit dem Namen Rubiacin bezeichnet. Der Bitterstoff erhält den Namen Rubian. Wird der dunkelbraune Niederschlag mit kochendem Wasser erschöpft, so lösen sich Alizarin, Rubian, Pektinsäure, nebst einer geringen Menge des Harzes auf, während Rubiacin, der grössere Theil der Harze und die dunkelbraune Substanz zurückbleiben. Wird die kochende Flüssigkeit durch ein Tuch gegossen, so scheidet sich beim Erkalten das Alizarin, gemengt mit etwas Harz, in Flocken von schmutzigrother Farbe aus. Der ungelöst bleibende Rückstand hat eine hellere Farbe als zuvor. Wird derselbe mit Wasser vermischt und im Sonnenschein bewegt, so bemerkt man in ihm krystallinische Theile, welche Rubiacin sind. Wird der dunkelbraune Niederschlag mit kochendem Alkohol behandelt, so lösen sich Alizarin, Rubiacin, Rubian und die beiden Harze auf, während Pektinsäure und die dunkelbraune Substanz zurückbleiben. Wird derselbe mit verdünnter Salpetersäure gekocht, so entwickelt sich salpetrige Säure und man bemerkt ausserdem einen eigenthümlichen stechenden Geruch, während der Rückstand eine hell- oder orangegelbe Farbe annimmt. Durch die Einwirkung der Salpetersäure werden Alizarin, Rubian und die dunkelbraune Substanz zerstört, während Rubiacin, die zwei Harze und Pektinsäure unverändert bleiben. Der dunkelbraune Niederschlag besitzt eine grosse färbende Kraft. Wird etwas davon mit wenig Wasser vermischt und ein gebeiztes Zeug eingebracht, so nimmt dasselbe, während die Flüssigkeit allmälig zum Kochen erhitzt wird, die nämliche Farbe an, als wenn es mit Krapp gefärbt wäre. Wird derselbe Versuch aber mit dem Niederschlage wiederholt, der durch die Einwirkung der Salpetersäure gelb geworden ist, so findet man, dass er vollständig seine

*) Die Bestandtheile dieser Flüssigkeit sind unten, Seite 615, unter der Ueberschrift: „Hellgelbe Flüssigkeit" abgehandelt.

färbende Kraft verloren hat, ein Beweis, dass der eigentliche Farbstoff des Niederschlags zerstört worden ist.

Wiewohl diese Methode, die Farbstoffe der Krappwurzel darzustellen, sehr umständlich ist, so hat sie sich als die erfolgreichste bewährt; andere Versuche, z. B. mittels Kali dergleichen Stoffe auszuziehen, scheiterten an der Schwierigkeit, die Farbstoffe von den vielen anderen zugleich mit gelösten Substanzen zu trennen.

Trennung der in dem braunen Niederschlage enthaltenen Stoffe. Man wäscht den Niederschlag, bis er die zum Fällen angewandte Säure verloren hat, aber nicht länger, mit kaltem Wasser und behandelt ihn hierauf mit heissem Weingeist, wodurch er in zwei Theile zerlegt wird. Der eine geht, der Flüssigkeit eine dunkelgelbbraune Farbe ertheilend, in die Lösung über, welche kochend abfiltrirt wird; der andere bleibt als flockiger bräunlich-purpurner Rückstand ungelöst zurück, und wird so lange mit heissem Alkohol behandelt, bis dieser nur noch eine schwachgelbe Farbe dabei annimmt.

1) Behandlung des von Alkohol gelösten Theils. Aus der heissen dunkelgelbbraunen Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten häufig ein dunkelbraunes Pulver ab, das aus dem einen Harze besteht. Die alkoholische Lösung wird wieder zum Kochen erhitzt und alsdann mit frischgefälltem Thonerdehydrat versetzt. Die Thonerde nimmt eine rothe Farbe an, indem sie das Alizarin, Rubian, Rubiacin und einen Theil der Harze bindet, und man fährt mit dem Zusatze von Thonerde so lange fort, bis der Alkohol beinahe vollständig entfärbt ist. Die gefärbte Thonerde bringt man auf ein Filter und wäscht sie mit neuem Alkohol aus, worauf man dieselbe in eine starke, kochende Lösung von kohlensaurem Kali einträgt. Von allen den Substanzen nun, welche mit der Thonerde verbunden sind, ist das Alizarin die einzige, welche der Einwirkung eines starken Alkali's widersteht, während die Verbindungen der übrigen Substanzen mit Thonerde zersetzt werden. Die Substanzen selbst lösen sich in der Lauge auf und ertheilen ihr eine tiefrothe Farbe und nur die Alizarinverbindung und der Ueberschuss der Thonerde bleiben ungelöst. Man wiederholt das Kochen mit kohlensaurem Kali, bis die Flüssigkeit nur noch eine schwachpurpurne Färbung annimmt. Die zurückbleibende Alizarin-Thonerde besitzt eine tief braunrothe Farbe. Dieselbe wird durch kochende Salzsäure zersetzt, wobei ein hellrothes, etwas krystallinisches Pulver zurückbleibt, das das Alizarin darstellt. Man wirft es auf ein Filter und wäscht es bis zur Entfernung aller Säure und der salzsauren Thonerde aus, löst es dann in kochendem Alkohol und lässt die filtrirte Lösung 24 Stunden lang stehen. Im Falle dieselbe concentrirt war, findet man auf dem Boden des Gefässes lange, glänzende, rothgelbe Krystalle, welche reines Alizarin sind. Häufig zeigt sich zugleich eine geringe Menge eines braunen Pulvers, das eines der Harze ist und zwischen die Krystalle sich absetzt. Dasselbe lässt sich leicht entfernen, indem man die Krystalle mit Alkohol bewegt, wobei das Pulver suspendirt bleibt und

abgegossen werden kann, während die schweren Krystalle sich auf dem Boden absetzen. Man trocknet die Krystalle auf Filtrirpapier an der Luft. Der Alkohol, woraus sich dieselben abgeschieden haben, lässt sich zur Auflösung neuer Mengen von Alizarin benutzen, da die Löslichkeit des letzteren in Alkohol nicht sehr gross ist. Hat man indessen Anfangs so viel Alkohol genommen, dass sich keine Krystalle abgesetzt haben, so muss man denselben freiwillig verdunsten lassen, wodurch gleichfalls Krystalle erhalten werden. Erhält man statt langer, nadelförmiger Krystalle nur eine krystallinische Masse, in welchem Falle das Alizarin in der Regel unrein ist, so muss es einer neuen Krystallisation unterworfen werden.

Die Lösung von kohlensaurem Kali, welche mit dem Thonerdeniederschlage gekocht worden war, besitzt eine tiefrothe Farbe. Sie enthält Rubiacin, Rubian und die zwei Harze in Verbindung mit Kali. Diese Substanzen werden zusammen durch Zusatz von Salzsäure in braunen Flocken gefällt, die man auf einem Filter sammelt und mit kaltem Wasser auswäscht. Sobald die Säure ausgewaschen ist, beginnt das Rubian sich zu lösen und die nun gelbe Flüssigkeit wird für sich aufgesammelt, so lange dieselbe noch gefärbt und von bitterem Geschmacke ist. Durch Abdampfen dieser Lösung erhält man das Rubian als durchsichtiges, gelbes Extract, das in grösseren Massen dunkelbraun erscheint. Das, was in dem Wasser sich nicht löste, besteht aus Rubiacin und den beiden Harzen. Man vereinigt es mit dem Rückstande der alkoholischen Lösung aus welcher das Alizarin und die anderen Substanzen durch Thonerde niedergeschlagen wurden, da derselbe ebenfalls Harz enthält. Obgleich nun Rubiacin ein krystallisirbarer Körper ist, so ist es doch unmöglich, ihn von den damit gemengten Substanzen durch Krystallisation zu trennen. Die einzige Methode, welche brauchbar gefunden wurde, ist folgende: Das Gemenge der drei Substanzen wird mit einer kochenden Lösung von Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxyd behandelt. Rubiacin besitzt die Eigenschaft, sich durch Einwirkung dieser Substanzen aufzulösen, wobei stets ein beträchtlicher Theil desselben eine Veränderung erleidet. Es nimmt Sauerstoff auf und verwandelt sich in eine Säure, Rubiacinsäure. Die Verbindung dieser Säure mit Eisenoxyd bleibt gleichfalls im Wasser gelöst. Zugleich löst sich eines der Harze, Alphaharz, in der Eisenoxydlösung auf. Das andere Harz, Betaharz, bleibt in Verbindung mit Eisenoxyd ungelöst. Nachdem das Eisenoxydsalz einige Zeit mit dem Gemenge der drei Substanzen gekocht worden ist, nimmt es eine tiefrothbraune Farbe an, ähnlich der von Schwefelcyaneisen. Wenn man abfiltrirt, so bleibt eine dunkelbraune, fast schwarze, flockige Substanz zurück, welche das Betaharz in Verbindung mit Eisenoxyd ist. Setzt man Salzsäure zu dem Filtrate, so bildet sich ein hellgelber Niederschlag, der ein Gemenge von Rubiacin, Rubiacinsäure und Alphaharz ist; man wirft ihn auf ein Filter und wäscht ihn bis zur Entfernung der Salzsäure und des Eisenoxyds mit Wasser aus. Während des Waschens, besonders wenn man warmes Wasser anwendet, verschwin-

det die gelbe Farbe und er wird braun. So lange er noch feucht ist, wird er nun mit kochendem Alkohol behandelt, welcher Rubiacin und Alphaharz aufnimmt, und in Folge dessen eine tiefbraungelbe Farbe erhält. Wenn man denselben heiss filtrirt und erkalten lässt, so scheidet sich ein citronengelbes Pulver ab, das aus kleinen Krystallen von Rubiacin besteht. Die in kochendem Alkohol fast unlösliche Rubiacinsäure bleibt auf dem Filter zurück. Sie wird wiederholt mit kochendem Alkohol behandelt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt erscheint. Der Rückstand wird hierauf mit einer Lösung von kohlensaurem Kali gekocht, worin er sich mit blutrother Farbe auflöst. Durch Filtration trennt man eine gewöhnlich zurückbleibende geringe Menge von Eisenoxyd, und die Lösung setzt beim Erkalten eine Masse von hellrothen Krystallen von rubiacinsaurem Kali ab, die man durch Umkrystallisiren reinigt. Das aus Alkohol abgeschiedene Rubiacin lässt sich kaum durch Umkrystallisiren reinigen, und es ist daher besser, dasselbe wiederholt in Eisenchlorid aufzulösen und mit Salzsäure, kochendem Alkohol und kohlensaurem Kali wie früher zu behandeln. Der einzige aufgefundene Weg, Rubiacin in reinem Zustande darzustellen, ist der, dasselbe in reines rubiacinsaures Kali zu verwandeln und hieraus, nach später zu beschreibender Methode, wieder Rubiacin herzustellen. Das Alphaharz bleibt, wie erwähnt, in dem Alkohol gelöst. Durch Verdampfen desselben erhält man einen dunkel braunrothen Rückstand, in welchem man dunkelbraune Kugeln unterscheiden kann. Diese Masse ist ein Gemenge von Rubiacin und Alphaharz. Bringt man dieselbe in kochendes Wasser, so schmilzt sie zu dunkelbraunen Tropfen, welche sich vereinigen und zu Boden sinken, während das Rubiacin als ein leichtes Pulver in kochendem Wasser schwebend bleibt und abgegossen werden kann. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens, so lange man noch ein gelbes Pulver in dem kochenden Wasser bemerkt, bleibt das Harz als dunkelrothbraune Masse zurück, welche nach dem Erkalten zerreiblich ist. Das Betaharz blieb, wie erwähnt, in Verbindung mit Eisenoxyd ungelöst zurück. Durch Kochen mit Salzsäure wird das Eisenoxyd gelöst und das Harz kann auf ein Filter gebracht und durch Waschen mit Wasser von Eisenoxyd und Salzsäure befreit werden. Behandelt man es nun mit kochendem Alkohol, so löst es sich mit gelblichbrauner Farbe auf und wird beim Erkalten als braunes Pulver abgesetzt, das man auf dem Filter sammelt und trocknet.

2) Behandlung des vom Alkohol nicht gelösten Rückstandes. Der beim Kochen des ursprünglichen braunen Niederschlages hinterbliebene Rückstand von dunkelpurpurbrauner Farbe wird so lange mit kochendem Wasser behandelt, bis dieses nichts mehr davon aufnimmt. Die filtrirte Flüssigkeit ist hellbraun und etwas schleimig. Beim Abdampfen zur Trockne bleibt eine dunkelbraune, durchsichtige Substanz, welche sich leicht von dem Gefässe in dünnen Blättchen ablöst. Sie ist, wie alle vom Verf. angestellten Reactionen gezeigt haben, Pektinsäure. Das, was das Wasser ungelöst zurück-

liess, ist dunkelbraun und gleichfalls in kochendem Alkohol unlöslich. Es wurde mit Kalilauge behandelt, worin es sich grösstentheils mit brauner Farbe löste, während ein Gemenge von Eisenoxyd u. schwefelsaurem Kalk zurückblieb. Auf Zusatz von Säure scheiden sich aus der Lösung dunkelbraune Flocken ab, die man auf dem Filter sammelt, auswäscht und trocknet. Beim Erhitzen auf Platinblech verbrennt diese Substanz ohne bedeutende Flamme und hinterlässt viel Asche. Sie wird durch verdünnte Salpetersäure beim Kochen leicht zersetzt und unter Entbindung von rothen Dämpfen in eine gelbe flockige Substanz verwandelt. Da diese Substanz in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme der Alkalien, unlöslich ist, so ist es wahrscheinlich, dass sie durch Einwirkung der Luft auf irgend eine Substanz des wässerigen Auszugs und, wie weiter unten gezeigt wird, wohl aus dem Extractivstoffe des Krapps entstanden ist. Es kann indessen kein Zweifel obwalten, dass die braune Farbe des durch Säuren in der Krappabkochung entstandenen Niederschlags dieser Substanz zugeschrieben werden muss, da alle anderen darin enthaltenen Substanzen nicht braun, sondern gelb oder orangefarben niedergeschlagen werden.

Nachdem in dem Bisherigen die Zergliederung des ursprünglichen braunen Niederschlags angegeben ist, geht der Verf. zur Behandlung der davon abfiltrirten sauren Flüssigkeit über.

Diese hellgelbe Flüssigkeit wurde, damit sie in einer für die folgenden Versuche tauglichen Gestalt erhalten werde, mittels Oxalsäure dargestellt, weil sich die freie Säure in diesem Falle leicht mittels Kalk entfernen lässt. Die mit Kalk neutralisirte und filtrirte Flüssigkeit wurde abgedampft. Während des Abdampfens färbte sie sich allmälig dunkler und es hinterblieb ein dicker dunkelbrauner Syrup, der sich auf dem Sandbade nicht trocknen liess. Beim Wiederauflösen in Wasser blieb ein dunkelbraunes Pulver zurück, und dies wiederholte sich jedesmal, so oft man die Lösung zur Trockne brachte und wieder auflösen wollte. Es ist daher unzweifelhaft, dass dieses Pulver durch Einwirkung der Luft in der Wärme des Abdampfens aus irgend einem gelösten Stoffe erzeugt wurde. Beim Verbrennen einer Probe des Syrups im Platintiegel blähte er sich ausserordentlich auf und entwickelte empyreumatische Producte, die mit Flamme verbrannten, worauf eine bedeutende Menge weisser Asche zurückblieb. Die Asche löste sich theilweise in Wasser auf, die Lösung enthielt neben einer Spur von Kalk und Talkerde hauptsächlich Kali, verbunden mit Kohlensäure, Schwefelsäure und Salzsäure. Der unlösliche Theil der Asche bestand aus kohlensaurem Kalk, kohlens. Talkerde, etwas Thonerde, phosphorsaurem Kalke und phosphors. Talkerde. Die wässerige Lösung des braunen Syrups besass eine saure Reaction. Sie enthielt keinen Gerbstoff und kein Gummi. Mit Salzsäure oder Schwefelsäure gekocht wurde sie dunkel gefärbt und setzte einen tief grünen Niederschlag ab. Bleizucker bewirkte in der Lösung einen schmutzigen flockigen Niederschlag, der auf Zusatz von Bleiessig noch reichlicher ausfiel. Der folgende Versuch zeigte, dass

durch die Säure sämmtlicher Farbstoff der Abkochung gefällt worden war. Dieselbe wurde nämlich mit Schwefelsäure gefällt und die filtrirte Flüssigkeit mit Kalk neutralisirt und abermals von dem Niederschlage getrennt. Sie theilte nun gebeiztem Zeuge nicht die geringste Farbe mit, während der Niederschlag nach Entfernung der freien Säure auf gleiche Weise färbte, wie der Krapp selbst. Eine beträchtliche Menge des braunen Syrups wurde in Wasser gelöst, mit Bleiessig gefällt, vom Niederschlage abfiltrirt und das überschüssige Bleioxyd aus der Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die Flüssigkeit wurde hierauf über Schwefelsäure abgedampft, da sie bei Anwendung von Wärme ein braunes Pulver absetzte. Nach mehrwöchentlichem Verweilen über Schwefelsäure blieb ein gelber oder bräunlichgelber, honigartiger Rückstand, der nicht trocken wurde. Diese Substanz, obgleich sie nicht rein war, hält SCHUNCK für identisch mit KUHLMANN's Xanthin oder RUNGE's Krappgelb. Im Falle der Krapp Zucker enthielt, musste derselbe in diesem Rückstande enthalten sein. Wiewohl sich nun kein Zucker in fester Form daraus darstellen liess, so bewiess SCHUNCK dessen Gegenwart dennoch durch einen Gährungsversuch mit dem eingeengten Wasserextract von einem halben Centner Krappwurzel.

Der durch basisch-essigsaures Bleioxyd in der Lösung des braunen Syrups erzeugte Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösung verdampft. Es blieb ein dunkelbrauner Syrup von saurem Geschmack und saurer Reaction. Nach wiederholtem Auflösen und Abdampfen schied sich ein dunkelbraunes Pulver ab, wie bei der ursprünglichen Lösung, ohne dass die saure Reaction aufhörte. Er konnte vielleicht eine organische Säure enthalten, die indessen weder Oxalsäure, Weinsäure, Aepfelsäure, noch Citronensäure sein konnte. Indessen gab die wässerige Lösung einen Niederschlag mit Ammoniak und schwefelsaurer Talkerde, und nach Zerstörung der organischen Substanz durch Abdampfen mit Salpetersäure entstand auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak ein gelber Niederschlag. Demnach rührte die saure Reaction des braunen Syrups von Phosphorsäure her. Das bei obiger Zersetzung des Niederschlags erhaltene Schwefelblei wurde kochend mit Kalilauge behandelt, wobei eine dunkelbraune Lösung entstand, welche mit Salzsäure einen dunkelbraunen Niederschlag gab. Diese Substanz verhielt sich wie der braune Körper, der beim Abdampfen des Xanthins in Folge der Einwirkung der Luft sich ausschied, und wird von SCHUNCK für identisch mit dem dunkelbraunen Körper, der in dem durch Säuren erhaltenen Niederschlag enthalten ist, angesehen.

Es bleibt nun noch übrig, die in der Krappwurzel zurückgebliebenen Stoffe abzuhandeln.

Unter dem Namen Garancin ist schon seit längerer Zeit ein Fabricat bekannt, das man durch Behandeln von schon gebrauchtem Krapp mit Schwefelsäure und Auswaschen der Säure mittels Wasser erhält; es kann von Neuem zum Färben dienen. Zur Untersuchung der darin enthaltenen Bestandtheile wurde Krapp so lange mit Was-

ser gekocht, bis Säuren in solcher Abkochung keinen Niederschlag mehr gaben. Die Farbe des Krapps ging hierbei von gelblichbraun in schwachroth über. Er wurde hierauf mit siedender Kalilauge behandelt, welche sich braun färbte und mit Salzsäure einen gallertartigen Niederschlag von brauner Farbe gab. Derselbe wurde auf ein Filter gebracht und nach dem Auswaschen mit einer beträchtlichen Menge siedenden Wassers behandelt, worin er sich vollständig mit hellbrauner Farbe löste. Die Lösung gab mit Säuren, Baryt u. Kalkwasser, Alkohol und den meisten Salzen Niederschläge. Sie hinterliess beim Abdampfen hellbraune, durchsichtige Schüppchen, welche sich als Pektinsäure auswiesen. Weder Farbstoff noch eine andere Substanz schien durch das Alkali ausgezogen zu sein. Die Pektinsäure rührte wahrscheinlich von pektinsaurem Kalk her, der in Wasser unlöslich ist, durch Kalilauge aber aufgenommen wird.

Ein anderer Theil des mit Wasser erschöpften Krapps wurde mit kochender Salzsäure behandelt, die Lösung nach einiger Zeit durch ein Tuch gegossen und mit Ammoniak übersättigt, wodurch ein röthlichweisser Niederschlag entstand. Der Niederschlag wurde ausgewaschen und zum Theil getrocknet und in einem Platintiegel zum Rothglühen erhitzt. Hierbei entwickelte sich ein geruchloses Gas, das mit blauer Flamme verbrannte, wahrscheinlich Kohlenoxydgas, denn er enthielt Oxalsäure. Nach dem Ausglühen löste sich der Rückstand unter Aufbrausen in Salzsäure, ohne viel Kohle zu hinterlassen. Durch Ammoniak entstand ein Niederschlag von Thonerde, Eisenoxyd, phosphorsauren Kalk und Talkerde, und die Lösung enthielt viel Kalk, sowie etwas Talkerde.

Die mit Salzsäure ausgezogene Krappwurzel wurde mit Wasser ausgewaschen und hierauf mit siedender Kalilauge behandelt. Es entstand eine dunkelrothe Lösung, welche durch ein Tuch geseiht und mit Säure übersättigt wurde, wodurch ein dunkelbraunrother Niederschlag entstand. Dieser Niederschlag färbte gebeiztes Zeug auf gleiche Weise wie Krapp selbst und enthielt demnach ohne Zweifel Alizarin. Durch Behandlung desselben mit siedendem Alkohol entstand indessen eine braungelbe Flüssigkeit, die einen röthlichbraunen Rückstand liess. Wurde dieser zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt, so entstanden an dem oberen Uhrglase orangefarbene Krystalle von sublimirtem Alizarin. Durch Behandlung des Niederschlags mit siedendem Wasser schieden sich aus der erkaltenden Flüssigkeit orangefarbene Flocken von unreinem Alizarin aus. Die Flüssigkeit gab beim Verdampfen Pektinsäure. Der von Wasser ungelöst bleibende Rückstand wurde mit einer kochenden Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd behandelt. Das Filtrat gab auf Zusatz von Salzsäure einen hellgelben Niederschlag, der wahrscheinlich Rubiacinsäure war. Der grössere Theil wurde von salpetersaurem Eisenoxyd nicht gelöst, er enthielt eine reichliche Menge von Betaharz.

Hieraus ergiebt sich, dass die aus Krapp und Kalilauge nach vorhergehender Behandlung mit siedendem Wasser und Salzsäure ausgezogenen Substanzen in der Wurzel in Verbindung mit Kalk und

Talkerde existirten, welche Verbindungen in Wasser unlöslich sind, und gleichfalls, mit Ausnahme von pektinsaurem Kalke in Kalilauge sich nicht lösen. Um dieselben mit Wasser ausziehen zu können, muss man zuerst Kalk- und Talkerde durch Hülfe einer Säure entfernen.

Unter Voraussetzung, dass der zuletzt mit Kali behandelte Rückstand nur noch aus Holzfaser bestehe, wurde derselbe nun nicht weiter untersucht. Die in der folgenden No. enthaltene Fortsetzung dieser Abhandlung behandelt die einzelnen abgeschiedenen Stoffe.

(Der Schluss folgt.)

Einige Versuche über die Löslichkeit verschiedener unorganischer Substanzen in Kohlensäure, von J. Davy.

J. Davy hat, einer Mittheilung vom 15. Febr. 1847 (Barbadoes) zufolge, einige Versuche über die Löslichkeit verschiedener in Wasser unlöslicher Salze und Oxyde in mit Kohlensäure unter Druck gesättigtem Wasser angestellt. Wir beschränken uns hier im Wesentlichen darauf, nur einige seiner Bemerkungen über die Löslichkeit des phosphorsauren und schwefelsauren Kalks und der Thonerde wiederzugeben. Nach den Versuchen löst sich phosphorsaurer Kalk im Wasser, das Kohlensäure enthält, merklich, Gyps nicht mehr als im Wasser und Thonerde gar nicht auf. Weitere Bemerkungen des Verf. über den Einfluss solcher Lösungen auf die Vegetation, worauf bezüglich die Versuche angestellt wurden, sind hier übergangen, da sie bereits bekannte Dinge behandeln.

Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt: Die frisch gefällten Niederschläge (ausgenommen beim Gyps) wurden in Flaschen, wie man sie zum Aufbewahren des Sodawassers braucht, gebracht, die Flaschen wurden darauf mit Hülfe des zur Bereitung von Sodawasser dienenden Apparates mit Wasser und stark comprimirter Kohlensäure versehen und gehörig verkorkt. Die Grösse der Spannung der Kohlensäure wurde nicht bestimmt. Wenn nachher vor der Untersuchung die Flaschen geöffnet wurden, so bemerkte man keine Trübung, während das Gas entwich, man filtrirte rasch und prüfte die klar abgelaufene Flüssigkeit.

Phosphorsaurer Kalk, der elf Tage in solchem kohlensauren Wasser gelegen hatte, war merklich gelöst. An der Luft überzog sich die Lösung, ähnlich wie Kalkwasser, mit einer Haut, die unter dem Mikroskope aus kleinen Körnchen bestehend erschien. Nachdem die Lösung einige Zeit an der Luft gestanden und phosphorsauren Kalk ausgeschieden hatte, enthielt die nunmehr blos noch mit Kohlensäure gesättigte Lösung noch phosphorsauren Kalk aufgelöst, dessen Menge 1 Thl. auf 20 Tausend Theile Wasser betrug. Dass phosphors. Kalk von Kohlensäure leicht gelöst wird, davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man kleine Mengen frisch gefällten phosphors. Kalkes auf einem Filter mit gesättigt koh-

lensaurem Wasser wäscht; der Niederschlag auf dem Filter verschwindet, und das Kalksalz ist im Waschwasser nachweisbar. Aus einer Lösung von phosphors. Kalk in destillirtem Essig schlägt feingepulverter Kalk, während der stürmischen Entwickelung der Kohlensäure, den phosphorsauren Kalk nieder, kleine Kalkspathstückchen fällen denselben aus dieser Lösung nicht. Es soll dieser Umstand davon herrühren, dass im letzteren Falle, wo sich die Flüssigkeit durch die sehr langsame Entwickelung der Kohlensäure mit dieser Säure sättigt, der phosphorsaure Kalk von der Kohlensäure in Lösung erhalten wird, denn beim Erhitzen scheidet sich, indem die gelöste Kohlensäure entweicht, phosphorsaurer Kalk aus.

Gyps, unreiner, so wie er als Dünger gebraucht wird, löste sich in kohlensaurem Wasser innerhalb 12 Tagen nicht mehr als in blossem Wasser. (Es schied sich beim Stehen an der Luft kein festes Salz aus).

Thonerde, welche 12 Tage in dem kohlensauren Wasser gelegen hatte, löste sich nicht darin auf.

Kieselerde, 1) in gallertartigem Zustande, 2) als ein aus einem Mineralwasser abgesetztes Pulver, 3) Kieselskelette von Infusorien, löste sich in dem kohlensauren Wasser. (Es fehlen hier indess nähere Angaben, in wiefern diese Löslichkeit wirklich der Kohlensäure und nicht blos dem Wasser beizumessen ist. D. Red.).

Einige andere Versuche mit Kalkmergel, wobei etwas kohlensaurer und phosphorsaurer Kalk, kohlensaure Kalkerde, Kieselerde und Spuren von Kali ausgezogen wurden, mit Asche vom Zuckerrohr, woraus eine merkliche Menge von phosphorsaurem Kali, Talkerde, Kieselsäure und Spuren von kohlensaurem Kalke gelöst wurden, sowie noch einige andere mit Boden von Trinidat, mit einer Kreideart von Barbadoes, der etwas zweifach kohlens. Kali beigemengt wurde, und mit einem künstlichen Gemische aus kohlensaurem und trocknem phosphorsaurem Kalk und jener Kreideart, wobei im Allgemeinen immer dieselben Körper in Auflösung gingen, führten zu dem zu erwartenden Resultate, dass kohlensaure Talkerde, Kalk, Kali, phosphors. Kalk, Kieselerde unter solchen Umständen aus den Mineralien aufgenommen werden. (*Edinb. new phil. Journ.* 1848. *Vol. XLV. p.* 61—69.)

Ueber den Struvit, von G. L. Ulex.

Der Verfasser hat seit der Zeit, wo er seine ersten Beobachtungen über den Struvit bekannt machte, aus grösserer Tiefe noch reinere und vollkommenere Krystalle erhalten, worüber derselbe noch Folgendes mittheilt:

Man kann an diesen Krystallen drei Hauptformen unterscheiden: 1) Farblose fünfseitige hemiprismatische Krystalle. Diese sind ziemlich selten, häufiger finden sie sich von gelblicher Farbe und von eingeschlossenen Unreinigkeiten dunkel. 2) Grosse

pyramidenförmige Krystalle: Rhombenoctaëder mit farbloser glasheller Spitze und gefärbter Basis. Die grössten von 3 Grm. Gewicht. 3) Bernsteingelbe, klare, dreiseitige Prismen, in einer Lettenschicht vorkommend.

Die Krystalle 1. schmelzen vor dem Löthrohre zu einem weissen Email von 2 MgO, PO_5, das bei längerem Blasen Phosphorsäure verliert und 3 MgO, PO_5 wird. Die Krystalle 2. u. 3. geben ein braunes Email. In Borax und Phosphorsalz gelöst zeigen die Krystalle 1. Manganreaction, die 2. u. 3. Eisenreaction. Mit Natron geschmolzen entdeckt man bei allen einen Mangangehalt, bei 1. wenig, bei 2. u. 3. mehr Eisen. Kobaltlösung färbt nur 1. schmutzigroth. Auch andere Reagentien zeigten in 2. u. 3. einen grösseren Gehalt von Eisen und Mangan als in 1. Der Eisenoxydulgehalt giebt sich bei einigen Krystallen, und immer wenn man ihre Oberfläche verletzt hat, durch ein blaues Anlaufen am Luftzutritte zu erkennen. Die Analyse dieser drei Varietäten hat folgende Resultate gegeben:

	1. Fünfseitige Hemiprismen.	2. Pyramiden.	3. Dreiseitige Prismen. I.	3. Dreiseitige Prismen. II.
NH_3 + HO	53,62	53,64	53,76	54,62
MgO	15,50	13,15	13,46	11,72
FeO	1,11 (FeO + MnO)	2,22	3,06	4,15
MnO		2,01	1,12	1,94
PO_5	28,90	28,05	28,56	27,24
	99,13	99,07	99,76	99,67.

Aus diesen Analysen ergiebt sich, dass der Struvit eine phosphorsaure Ammoniaktalkerde ist, in der die Talkerde theilweise durch Eisen- und Manganoxydul in wechselnden Verhältnissen vertreten ist. Bei 1. ist die Menge des Manganoxyduls grösser als die des Eisenoxyduls, bei 2. ist das Quantum ziemlich gleich, bei 3. das Eisen vorherrschend. Die Talkerde macht immer den Hauptbestandtheil aus, und nur bei solchen Krystallen, die sich mit der stellenweise vorkommenden Blaueisenerde gebildet und davon eingeschlossen haben, übersteigt der Gehalt an Eisenoxydul den der Talkerde. Die Formel des Struvit ist nach den obigen Zahlenverhältnissen:

$$NH_4O + 2\left\{\begin{matrix}MgO\\FeO\\MnO\end{matrix}\right. + PO_5 + 12\ HO$$

welche Formel alle die drei Salze einschliesst, die Otto als Niederschläge darstellte und analysirte.

Der Verf. hatte ferner Gelegenheit, den Guanit von Teschemacher und die kleinen Krystalle des Tripelsalzes, welche Forchhammer bei Kopenhagen fand, zu untersuchen; in beiden fehlte das Eisenoxydul und Manganoxydul. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 41—44.*)

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Kartoffelfuselöl, von W. Hofmann.

Wir haben S. 256 dies. Jahrg. eine kurze Notiz aus den *Compt. rend.* über das salpetersaure Amyloxyd mitgetheilt, worüber das Folgende Näheres enthält.

Das **salpetersaure Amyloxyd**, $C_{10}H_{11}O, NO_5, HO$, erhält man, wenn man in eine Retorte 30 Grm. concentrirte u. 10 Grm. gewöhnliche Salpetersäure bringt, und 10 Grm. salpetersauren Harnstoff dazu schüttet. Man bewegt das Gemisch im Verlaufe von 10 Minuten dann und wann und giesst 40 Grm. Kartoffelfuselöl dazu. (Wenn man eine grössere Menge dazu bringt, so entsteht eine sehr lebhafte Einwirkung und man erhält wenig oder gar nichts von diesem Producte.) Die Vorlage wird mit kaltem Wasser gekühlt, man findet darin nach Beendigung des Versuchs zwei Schichten. Dieses Product wäscht man mit Wasser, hebt die obenauf schwimmende Schicht ab und rectificirt sie noch einmal, wobei man die unter 148° übergegangenen Portionen verwirft und erst die bei dieser Temperatur destillirenden aufsammelt.

Der so erhaltene Amyloxydäther ist eine farblose, ölartige, eigenthümlich (wanzenähnlich) riechende Flüssigkeit, von süsslichem, brennendem Geschmack und sehr unangenehmem Nachgeschmack. Er löst sich in gewöhnlichem Aether und in Weingeist, und wird aus dieser letzteren Lösung durch Wasserzusatz wieder abgeschieden. Er brennt mit weisser, grünlich gesäumter Flamme und hat bei 10° ein spec. Gew. von 0,994. Die Analyse gab folgende Resultate:

C	45,7	45,6	10	45,1
H	8,7	8,7	11	8,3
N	11,3	11,2	1	10,5
O	34,3	34,5	6	36,1
	100,0	100,0		100,0

Setzt man eine Alkohollösung von Kali zu diesem Aether hinzu, so bildet sich salpetersaures Kali, während zugleich Amylalkohol regenerirt wird. Eine Bestimmung der Dampfdichte konnte nicht ausgeführt werden, weil sich dieser Aether nicht ohne Zersetzung verflüchtigt und dabei sehr oft lebhaft explodirt. (*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *Sér. T.* XXIII. *p.* 374—377.)

Kleine Mittheilungen.

Härten des Gypses. Es ist bekannt, dass gebrannter Gyps, wenn er mit einer Alaunlösung angefeuchtet und wieder gebrannt wird, noch härter wird. Kreitsig hat Ende vorigen Jahres empfohlen, eine Lösung von 1 Pfd. Borax in 9 Pfd. Wasser anzuwenden, die gebrannten Gypsstücke werden damit befeuchtet, worauf man sie 6 Stunden lang stark rothglüht und zu Pulver stösst. Der Effect soll noch besser sein, wenn ein Pfund Weinstein und zweimal so viel Wasser zu jener Lösung gefügt werden. Bei dieser Gelegenheit fügen wir die Bemerkung hinzu, dass, um die

Oberflächen von Gypsfiguren zu härten, sich das bekannte Verhalten des Fuchs'schen Wasserglases zu Kalk und Kalksalzen sehr gut eignet, wie einige Proben, die Bussmann in seinem Laboratorium gelegentlich anstellen liess, gezeigt haben. D. Red.

Eine Methode, den Harnzucker darzustellen, nach Brzezinski (Kiew). Man giesst den Harn in aus Schmelztiegelgut verfertigte Gefässe. Der Harnzucker wittert an der Aussenseite aus und kann mit einem Messer abgeschabt werden. (*Journ. de Chim. méd.* 3. *Sér. T. IV. p.* 302.)

Pharmacie.

Gesetz über den Unterricht und die Ausübung der Pharmacie in Frankreich vom 3. Januar 1848.

Das Februarheft des *Journ. de Chim. méd.* d. Jahres enthält den Entwurf eines neuen Gesetzes in Betreff des Unterrichts und der Ausübung der Medicin und Pharmacie in Frankreich. In der gegenwärtigen Zeit, wo zu Folge der in No. 35—38. enthaltenen Artikel auch in Deutschland eine Reform der Pharmacie Gegenstand der Discussion gelehrter Pharmaceuten sein wird, dürften die auf Pharmacie bezüglichen neuen Gesetzartikel hier von besonderem Interesse sein. Sie bilden die Artikel 12—16 jenes Entwurfes, wie folgt:

Art. 12. Der Unterricht in der Pharmacie wird auf den Hochschulen, wo sich die Facultät befindet, und auf den Vorschulen, die den Namen „Vorbereitende Schulen für Medicin und Pharmacie" führen, ertheilt. Das Diplom des Pharmaceuten wird lediglich von den Hochschulen der Pharmacie verliehen. Die Lehrer derselben sind nur Professoren und Agrégés.

Die Organisation der Agrégés der Pharmacie ist dieselbe, wie die der Agrégés der Medicin, für welche letztere der betreffende Artikel (No. 3. des medicinischen Theils) lautet: „Die Facultät besteht aus Professoren und Agrégés. An den vorbereitenden Schulen lehren Professoren und Agrégés der Facultät, die vom Minister des öffentlichen Unterrichts dazu befugt werden, oder besondere Suppléanten. Die Agrégés werden auf 10 Jahre ernannt. Es dürfen deren nicht mehr als Professoren sein, ausser auf einen besonderen Erlass des Ministers *en conseil royal* der Universität. Am Ende ihres Engagements führen sie den Titel: *Agrégés libres.* Diese bleiben Mitglieder der Universität, und behalten gewisse Rechte, bekommen ihren Gehalt nicht mehr, ausser auf besondere Vergünstigung, oder wenn sie an den vorbereitenden Schulen nachher zu unterrichten fortfahren. Jedenfalls hören sie auf Mitglieder der Facultät zu sein. Die Suppléanten, die an den genannten Schulen angestellt sind, haben den Rang der Agrégés des niederen Unterrichts. Aggrégés und Suppléanten werden vom Minister des öffentlichen Unterrichts nach vorausgegangener Bewerbung durch Concurs angestellt." Die Agrégés der Pharmacie stehen im Range unmittelbar unter denen der Medicin,

und versehen an den Hochschulen, wie an den Vorschulen, wenn deren vorhanden sind, ganz dieselben Dienste.

Art. 13. Als Candidat zu den Functionen eines Titular-Professors an einer Hochschule wird Niemand zugelassen, der nicht Franzose, dreissig Jahre alt und mit dem Diplome der Pharmacie und des Doctors der Physik und Naturwissenschaften versehen ist. Die Titular-Professoren der Hochschulen werden vom Minister des öffentlichen Unterrichts auf Vorlage der Candidatenlisten, die von der Hochschule, wo der Lehrstuhl vacant ist, ferner von der Akademie der Wissenschaften und von der Akademie der Medicin zu Paris vorgelegt werden, angestellt. Jede dieser Listen muss zwei Candidaten nennen, deren Namen zugleich auf den verschiedenen Listen vorkommen können. Keiner darf als Candidat vorgeschlagen werden, der nicht Agrégé war, oder unter besonderen Umständen wenigstens den Anforderungen, die das Amt des Agrégés stellt, bereits Genüge geleistet hat.

Art. 14. Die Jury des Concours bei Anstellungen der Agrégés besteht aus den Professoren und Agrégés der Pharmacie der Hochschule, den Professoren der medicinischen Facultät und denen der Facultät der Wissenschaften. Zugelassen wird zum Concurs nur, wer Franzose, fünfundzwanzig Jahr alt und mit dem Diplom des Pharmaceuten und des Licentiaten der Physik und Naturwissenschaften versehen ist.

Art. 15. Die Dauer des pharmaceutischen Studiums ist sechs Jahre, die so gerechnet werden können: 1) Vierjähriger Aufenthalt in der Officin (*stage officinal*) und zweijähriger Cursus auf der Hochschule; 2) dreijähriger Aufenthalt in der Officin und dreijähriger Schulcursus, wovon während der beiden letzten Jahre der einer Hochschule erforderlich ist.

Eingeschrieben wird auf einer Hochschule und Vorschule nur, wer bereits Baccalaureus der Wissenschaften ist, mit Ausnahme der Candidaten, deren Baccalaureatsexamen verschoben wurde. Diese können provisorisch eingeschrieben, aber nur erst als wirkliche Baccalaureen zur zweiten Einschreibung zugelassen werden. Der Franzose und Ausländer, die im Auslande studirten, können die Zeit ihres Studiums im Auslande zur Hälfte in der französischen Schule anrechnen, wobei sie übrigens allen Bedingungen des französischen Studirenden unterworfen bleiben. (*Journ. de Chim. médic.* 3. *Sér. T. IV. p.* 117—123.)

Kleine Mittheilungen.

Bereitung der medicinischen Capsules, nach Jozeau. Man nimmt den rohen Käsestoff (frischen mageren Käse) und taucht ihn 20 Minuten lang in siedendes Wasser, presst ihn aus und löst ihn in einer geeigneten Menge von Wasser und Ammoniak, so dass man einen Syrup erhält. Hierauf fügt man 1/10 des Gewichtes Zucker und noch 1/10 Käsestoff dazu, trocknet ein und reibt die Masse zu Pulver. Sollen Pillen capsulirt werden, so bereitet man aus diesem Pulver einen

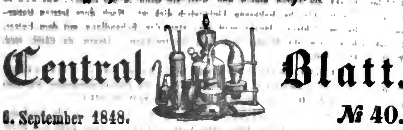
Schleim, taucht die Pillen hinein und wirft sie dann in das Pulver, was man so lange wiederholt, bis ihr Ueberzug hinlänglich dick ist. Nach dem letzten Ueberzuge mit diesem Schleime taucht man sie, statt der Behandlung mit dem Pulver, in schwach angesäuertes Wasser und lässt sie trocknen. (*Journ. de Chim. méd. T. IV. p.* 215—216.)

Giftige Eigenschaft der Coloquintenkerne, nach J. Schoffer. Nach von Schoffer gemachten Beobachtungen sind die Coloquintensamen ein sehr gefährliches Gift für Hühner. (*Buchn. Rep. 2. R. Bd. XLIX. S.* 371.)

Verfälschung der Mercur-Pillen in Nordamerika. In Nordamerika verfälscht man die blauen Pillen (Quecksilberpillen) mit einer Erde und Berlinerblau. Eine solche Pillenmasse bestand aus 7,5 p. c. Quecksilber, 27,0 einer Erde, 1,5 Berlinerblau, 2,0 sandiger Theile, 34,0 einer Zuckerart, 12,0 einer unlöslichen Substanz, 16,0 Wasser. (*Journ. de Chim. méd. 3. Sér. T. IV. p.* 219.)

Kirschbaumrinde als Räuchermittel, n. K. W. Kastner. Man kann von Holz u. Splint befreite Kirschbaumrinde ganz ähnlich wie Cascarillrinde beim Räuchern anwenden. Sie verbreitet gleichfalls einen angenehmen Geruch. (*Jahrb. f. pr. Pharm. Bd. XVI. S.* 315.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld** in Leipzig.



6. September 1848. № 40.

Redaction: *Dr.* W. Knop.

Chemie.

Untersuchung des Krapps, von Schunck.

(Schluss.)

1. **Alizarin**, $C_{14} H_5 O_4 + 3 HO$, bildet, aus Alkohol krystallisirt, lange, durchsichtige, bräunlichgelbe, stark glänzende Prismen, wie Isatin. Die Krystalle verlieren unter 100° Wasser, bei 215° beginnt das Alizarin zu sublimiren, bei welcher Operation indessen immer ein Theil zersetzt wird. Das sublimirte Alizarin ist hell orangegelb, hat dieselbe Zusammensetzung wie das bei 100° getrocknete. In Weingeist und Aether ist das Alizarin löslich, in Wasser ist es nur wenig löslich; alle diese Auflösungen haben eine gelbe Farbe. Aus der in Weingeist erhält man es durch freiwillige Verdunstung in langen Nadeln, durch Zusatz von Wasser in kleinen Krystallen, durch Zusatz von Säure sogleich vollständig in gelben Flocken abgeschieden. Die Lösung des Alizarins in Wasser enthält so wenig Substanz gelöst, dass der Gehalt des Filtrirpapiers oder der des Quellwassers an Erden und Alkalien hinreicht, um ihre Farbe in rosenroth und hellpurpur umzuändern. Aus siedender wässriger Lösung setzt es sich beim Erkalten in gelben Flocken, die aus kleinen Alizarinkrystallen bestehen, ab. Chlor in Wasser geleitet, worin Alizarin vertheilt ist, zersetzt es, Salzsäure wirkt nicht darauf ein. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit dunkel gelbbrauner Farbe auf und beim Erhitzen tritt keine Veränderung ein; durch Wasser wird es in tief orangefarbenen Flocken gefällt. Verdünnte Salpeter

säure zersetzt es beim Sieden unter unter Entwickelung rother Dämpfe und löst es ohne Rückstand auf. Im Falle noch Harz vorhanden war, bleibt dies zurück, so dass man sich auf diese Weise von der Reinheit des Alizarins überzeugen kann. Die Lösung enthält nur die oben schon genannte Alizarinsäure, die durch Kochen mit salpetersaurem Eisenoxyd oder Eisenchlorid ebenfalls entsteht. Durch chromsaures Kali und Schwefelsäure wird es beim Kochen zersetzt. Goldchlorid wird erst auf Zusatz von Kalilauge davon reducirt. Siedende Essigsäure färbt sich beim Sieden damit gelb, ohne viel davon aufzulösen.

Das Alizarin löst sich in kaustischen und kohlensauren Alkalien mit prächtiger Purpurfarbe auf und wird durch Säuren in tief orangenen Flocken gefällt. Beim Abdampfen der Lösung in Kalilauge bleibt eine dunkelpurpurne Masse, in der keine Spur von Krystallisation wahrgenommen werden kann. Die Lösung von Alizarin in Ammoniak verliert beim freiwilligen Verdampfen sämmtliches Ammoniak und bleibt in flachen Gefässen zuletzt als braune Kruste zurück, oder in engen Röhren in dunkelbraunen Krystallen. Die Lösung in Ammoniak giebt mit Chlorbarium oder Chlorcalcium Niederschläge von prächtiger Purpurfarbe, die nach dem Trocknen dunkelbraun, fast schwarz sind. Reibt man sie dann mit einem harten Körper, etwa Agat, so nehmen sie einen gelben metallischen Schein an. Die Verwandtschaft von Alizarin zu Kalk oder Baryt ist so gross, dass auf Zusatz von Kalk oder Barytwasser eine Lösung des Alizarins in Kalilauge entfärbt wird, indem sich Alizarin-Kalk oder -Baryt ausscheidet. Doch scheint Alizarin aus kohlensaurem Kalke keine Kohlensäure auszutreiben; denn die Lösung von Alizarin in Alkohol kann mit kohlensaurem Kalke gekocht werden, ohne dass dieser sich färbt. Wird Alizarin mit einer siedenden Alaunlösung behandelt, so entsteht eine rothschillernde Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten Alizarin in kleinen Krystallen abscheidet. Die überstehende Flüssigkeit wird auf Zusatz einer Säure gelb, ohne dass sich etwas abscheidet. Eine alkoholische Lösung von Alizarin wird von Thonerdehydrat entfärbt, das eine schöne rothe Farbe annimmt. Kaustisches Kali verändert diese Farbe in Purpurn, ohne die Verbindung zu zersetzen; im Gegentheil nimmt Thonerdehydrat das in Kali gelöste Alizarin auf, und es entsteht ein röthlich purpurner Niederschlag, während die Flüssigkeit entfärbt wird. Hierzu lässt sich auch Eisenoxyd anwenden, nur ist die Verbindung dunkel-purpurn. Eine ammoniakalische Lösung von Alizarin giebt mit den Salzen von Talkerde, Eisen-Oxydul und -Oxyd, Kupfer- und Silberoxyd purpurfarbige Niederschläge, die theils mehr einen rothen, theils einen bläulichen Schein haben. Der Silberniederschlag wird nach einiger Zeit reducirt. Eine alkoholische Lösung von Alizarin giebt mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung einen purpurnen Niederschlag, der nach längerem Stehen tiefroth wird. Durch eine Auflösung von Zinnoxydul in kaustischem Kali wird das Alizarin reducirt.

Gebeizte Zeuge nehmen beim Kochen mit Wasser und Alizarin

dieselben Farben, wie beim Krappfärben an, nur fallen die Farben reiner und schöner aus. Diese Eigenschaft (im freien Zustande zu färben (s. die Note S. 631)) hat keine andere Substanz des Krapps. Es folgen die Analysen des lufttrocken, bei 100° und durch Sublimation wasserfrei gewordenen Alizarins:

Lufttrocknes Alizarin, $C_{14}\ H_5\ O_4 + 3\ HO$.				Bei 100° entweichender Wassergehalt desselben.
C	56,97	56,94	57,02	18,33 p. c.
H	4,19	5,13	5,87	18,32 „

	Wasserfreies Alizarin.			Sublimirtes Alizarin.				
C	69,09	69,15	69,14	69,48	69,73	14	= 84	69,42
H	3,88	4,04	4,11	3,75	3,71	5	= 5	4,13
O	27,03	26,81	26,75	26,77	26,56	4	= 32	26,45
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00		121	100,00.

Die hier gegebene Formel des getrocknet Alizarins $C_{14}\ H_5\ O_4$ ergiebt sich aus den Analysen der Verbindung des Alizarins mit Bleioxyd, Kalk und Baryt. Die Bleiverbindung wurde durch Fällen der Lösung von Alizarin in Weingeist mit einer weingeistigen Bleizuckerlösung, die Verbindungen mit Kalk und Baryt durch Fällen der ammoniakalischen Alizarinlösung mit Chlorbarium und Chlorcalcium erhalten.

Analyse des Alizarinbleioxyds, $C_{14}\ H_4\ O_3$, PbO:

C	37,51	36,95	14 = 84,0	37,57
H	1,67	1,61	4 = 4,0	1,78
O	11,70	11,65	3 = 24,0	10,75
PbO	49,12	49,79	1 = 111,7	49,90
	100,00	100,00	223,7	100,00

Die Analyse des Alizarinkalks, $C_{14}\ H_4\ O_3$, HO, CaO, ergab 18,30 und 18,58 p. c. Kalk; die nach der Formel berechnete Menge ist 19,06 p. c.

Die Analyse des Alizarinbaryts, $C_{14}\ H_4\ O_3$, HO, BaO, gab 38,03 Baryt; die Formel fordert 38,78 p. c. Alle diese Verbindungen verlieren bei 100° kein Wasser.

Alizarinsäure, $C_{14}\ H_5\ O_7$, entsteht, wie schon oben bei den Zersetzungsproducten des Alizarins angegeben wurde, wenn dieses mit verdünnter Salpetersäure oder mit Eisenoxydsalzen behandelt wird. Das Alizarin nimmt, ohne Wasserstoff zu verlieren, drei At. Sauerstoff auf, $C_{14}\ H_5\ O_4 + O_3 = C_{14}\ H_5\ O_7$, und verwandelt sich dadurch in Alizarinsäure. Man stellt diese Säure am besten aus Garancin dar, indem man es mit Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. in eine Retorte bringt und so lange erwärmt, als sich rothe Dämpfe entwickeln, wobei die Farbe des Garancins von dunkelbraun in gelb übergeht. Die rothgelbe Flüssigkeit wird abfiltrirt und zur Krystallisation verdampft, wobei eine gelbe krystallinische Masse, ein Gemenge von Oxalsäure und Alizarinsäure, erhalten wird. Nach dem Auswaschen der Salpetersäure mit kaltem Wasser löst man den Rück-

stand in kochendem Wasser auf und setzt bis zum Verschwinden der sauren Reaction Kalk zu. Die von dem oxalsauren Kalke abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salzsäure versetzt und zur Krystallisation abgedampft. Es bleibt eine gelbe Masse, aus welcher das Chlorcalcium durch kaltes Wasser ausgewaschen wird, worauf der Rückstand abermals in kochendem Wasser gelöst wird. Man erhält eine gelbe Lösung, die sich fast vollständig durch Thierkohle entfärben lässt. Durch Abdampfen erhält man nun Alizarinsäure in grossen Krystallen. Sollten dieselben noch nicht ganz farblos sein, so leitet man durch die kochende Lösung derselben Chlorgas, wodurch jede Spur von Farbe weggenommen wird.

Eigenschaften der Alizarinsäure. Löslich in Wasser, Weingeist, kaustischen und kohlensauren Alkalien. Die Lösung in Wasser von saurem Geschmack, beim Verdunsten grosse, platte, rhombische, farblose und durchsichtige Tafeln der Säure absetzend. Sie verbrennt am Luftzutritte mit russender Flamme, 2 At. verlieren bei der Sublimation 3 At. Wasser, indem sie in eine zweite neue Säure, Pyro-Alizarinsäure, übergeht, und keinen Rückstand lassen. Wird von Chlorgas nicht zersetzt, löst sich in concentrirter Schwefelsäure. Diese Lösung entwickelt, ohne geschwärzt zu werden, beim Erhitzen krystallinisch sich absetzende Dämpfe, wahrscheinlich von Pyro-Alizarinsäure. Die Lösung der Alizarinsäure in Ammoniak giebt keinen Niederschlag mit Chlorbarium und Chlorcalcium. Die in Wasser einen gelblichen mit Eisenchlorid, einen weissen, in Essigsäure unlöslichen mit Bleizucker, einen weissflockigen, bald nachher krystallinisch werdenden mit etwas Ammoniak haltender Silberlösung, einen bläulichen mit ammoniakalischem, nicht mit blossem, essigsaurem Kupferoxyd. Beim Erhitzen von Alizarinsäure mit gebranntem Kalk entweicht ein gelbes Oel, das einen angenehmen, dem des Benzins ähnlichen Geruch hat. Nach einiger Zeit würde dieses Oel, vielleicht durch darin enthaltene Pyro-Alizarinsäure, fest.

Die Salze der Alizarinsäure sind meist löslich, man erhält sie durch Neutralisiren mit Basen, die schwerer löslichen auch durch Wechselzersetzung mit anderen Salzen. Alizarinsaures Kali ist zerfliesslich; — Kalk bildet Prismen von grossem Glanze; — Baryt krystallisirt in seideglänzenden Nadeln; — Silberoxyd löst sich in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten; — Bleioxyd ist ein weisses unlösliches Pulver. Uebersättigt man eine Lösung der Säure mit Ammoniak, so nimmt die Lösung beim Abdampfen eine saure Reaction an und zuletzt krystallisirt ein Salz in platten Tafeln, ohne Zweifel ein saures Ammoniaksalz. Alle Alizarinsalze werden bei starkem Erhitzen zersetzt; sie entwickeln einen benzinartigen Geruch und man erhält ein braunes Oel, während im Rückstande die Basen oder kohlensauren Basen, gemengt mit viel Kohle, bleiben.

Die Analysen der Alizarinsäure und ihrer Salze sind:

Alizarinsäure.

C	57,20	57,61	57,10	57,92	14	—	84	57,93
H	3,83	4,00	4,03	3,81	5	—	5	3,44
O	38,97	38,39	38,87	38,27	7	—	56	38,63
	100,00	100,00	100,00	100,00			145	100,00.

Alizarins. Bleioxyd.

C	23,79	23,27	14	23,37
H	1,52	1,46	4	1,11
O	13,15	13,93	6	13,37
PbO	61,54	61,34	2	62,15
	100,00	100,00		100,00.

Alizarinsaurer Baryt, C_{14} H_4 O_6, 2 BaO, HO, verlor beim Trocknen bei 100° kein Wasser und enthielt 51,18 u. 51,03 p. c. Baryt, wonach die Formel aufgestellt ist; sie erfordert 51,38 p. c. Baryt.

Pyro-Alizarinsäure, C_{28} H_7 O_{11}, erhält man, nach dem oben angegebenen Verfahren dargestellt, durch Krystallisation aus ihrer Lösung in Wasser, in Krystallen, die denen der Alizarinsäure durchaus gleichen; diese Säure hat, in Wasser gelöst, auch dieselben Reactionen, und geht daher in Berührung mit Wasser wieder in Alizarinsäure über, indem sie dasselbe wieder aufnimmt. Die Analysen der Pyro-Alizarinsäure sind:

C	64,04	63,99	28	—	168	63,87
H	2,98	3,17	7	—	7	2,66
O	32,98	32,84	11	—	88	33,47
	100,00	100,00			263	100,00.

2. Rubiacin, C_{32} H_9 O_{10} (nach einer Analyse), ist wahrscheinlich in der Wurzel als solches enthalten und bildet sich rein, durch Reduction und Wasserstoffaufnahme der Rubiacinsäure in ihrem Kalisalze mittels Schwefelwasserstoff. Es ist in jeder Flüssigkeit, die durch Behandeln von Krapp, oder des braunen Niederschlags daraus, mit Eisenchlorid hervorgeht, enthalten, und fällt daraus beim Zusatz eines grossen Ueberschusses von Salzsäure oder Schwefelsäure, mit Alphaharz gemengt, als gelbes Pulver, das schwer zu reinigen ist, nieder. Die Reindarstellung aus dem Kalisalze der Rubiacinsäure gelingt leichter. Man löst reines rubiacinsaures Kali in siedendem Wasser auf und versetzt es mit einem kleinen Ueberschusse von kaustischem Kali. Man leitet nun längere Zeit Schwefelwasserstoff durch die Lösung, worauf Chlorbarium einen purpurnen Niederschlag erzeugt, der eine Verbindung von Rubiacin mit Baryt ist. Man wirft denselben auf ein Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus und zersetzt ihn mit Salzsäure, welche Rubiacin zurücklässt. Dasselbe wird in kochendem Alkohol gelöst und scheidet sich beim Erkalten in gelben Blättchen aus, die man durch eine zweite Krystallisation reinigen kann.

Eigenschaften des Rubiacins. Sehr schöne tafelförmige Krystalle und Nadeln von starkem Glanze von der Farbe des Iodbleis, aber mehr grünem als rothem Scheine. Schmilzt und verbrennt auf Platinblech mit russender Flamme. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen ohne Rückstand in prächtig gelben Schuppen, bildet aber dabei leicht ölige Tropfen, die erstarren, und hinterlässt in diesem Falle einen kohligen Rückstand. In kochendem Wasser, worin es sich röthlich färbt, ist es wenig, in heissem Alkohol besser als in kaltem löslich. Aus letzterer Lösung, die gelblich ist, scheidet Wasser gelbe Flocken ab. Aus kochender verdünnter Salpetersäure scheidet es sich unverändert ab, concentrirte Salpetersäure zersetzt es. Es löst sich in kohlensaurem Kali beim Kochen mit blutrother Farbe auf, und beim Erkalten scheiden sich etwas krystallinische rothe Flocken aus. In kaustischen Alkalien löst es sich mit schöner Purpurfarbe, die einen mehr rothen Stich haben, als die Lösungen von Alizarin. Säuren fällen es wieder in gelben Flocken. Die Lösung in Ammoniak giebt mit Chlorbarium oder Chlorcalcium schmutzig rothe Niederschläge. Die alkoholische Lösung giebt mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung einen dunkelrothen Niederschlag. Bringt man zu einer siedenden Lösung von Rubiacin in Alkohol Thonerdehydrat, so nimmt letzteres eine orangene Farbe an und die Lösung wird frei von Rubiacin. Dieser Thonerdeniederschlag wird indessen leicht von kaustischem Kali mit Purpurfarbe aufgelöst und unterscheidet sich hierdurch wesentlich von der Alizarinverbindung. Wird gebeiztes Zeug in kochendes (kalkfreies? S. Anmerkung S. 631) Wasser gebracht, worin Rubiacin vertheilt ist, so nimmt dasselbe eine Spur einer Färbung an, die so gering ist, dass offenbar dieser Stoff bei der Krappfärberei keine Wirkung haben kann. Rubiacin nähert sich in seinen Eigenschaften dem Farbstoffe des Rhabarbers und der *Parmelia parietina.*

Nach Runge setzt der Auszug der Krappwurzel mit kaltem Wasser nach einigen Stunden kleine Krystalle ab, die sich in heissem Alkohol lösen und beim Erkalten sich als Pulver wieder absetzen. Diese Substanz nannte er Krapporange. Schunck bestätigt dieses Verhalten und beobachtete, dass sich die Krystalle mit dem Sauerwerden des Krappauszugs vermehren, dann schlägt sich eine gelbe flockige Substanz, wahrscheinlich Betaharz, dann eine schleimige Materie nieder, worauf Fäulniss eintritt. Die Krappsorten verhalten sich in dieser Beziehung sehr verschieden, manche liefern gar keine Krystalle. Diese Krystalle, Runge's Krapporange, sind nach Schunck's Untersuchung mit seinem nicht völlig reinen Rubiacin identisch, das in der Wurzel wahrscheinlich nebst den anderen Krappstoffen mit Basen (Kalk) zu in kaltem Wasser löslichen Körpern verbunden ist, von welchen zuerst durch eine Säure, die während der Gährung der Krappwurzel am Luftzutritte sich bildet, Rubiacin und dann die anderen Stoffe abgeschieden werden und als in Wasser unlöslich niederfallen. Die Analyse des bei 100° getrockneten Rubiacins ist:

C	67,01	31	—	186	67,63
H	3,28	9	—	9	3,27
O	29,71	10	—	80	29,10
	100,00			275	100,00.

Rubiacinsäure, $C_{31} H_8 O_{16}$ (bei 100° getrocknet),* bildet sich beim Kochen von Rubiacin, wozu SCHUNCK das nach den oben angegebenen beiden Methoden erhaltene nicht völlig reine benutzt zu haben scheint, mit salpetersaurem und salzsaurem (nicht mit schwefelsaurem) Eisenoxyd, indem sich das Rubiacin darin löst. Säuren fällen aus dieser braunrothen Lösung gelbe Flocken von Rubiacinsäure, die man zur Darstellung ihres Kalisalzes verwendet. Zur Darstellung der Säure löst man reine Krystalle von rubiacinsaurem Kali in siedendem Wasser und bringt Salzsäure, oder irgend eine andere starke Säure hinzu, welche die Rubiacinsäure als citronengelbes Pulver fällt. Sie kann nicht krystallisirt erhalten werden. Kochendes

* Diese Abhandlung ist dem Maihefte der *Ann. d. Chem. u. Pharm.* entnommen. Das Augustheft des *Philosoph. Mag. and Journ. of Sc.* enthält dieselbe Abhandlung. Hier aber ist die Formel der Rubiacinsäure = $C_{31} H_9 O_{17}$ geschrieben. Da nun im Texte ausdrücklich angegeben ist, dass die daselbst gegebene Formel $C_{31} H_8 O_{16}$ die der wasserfreien Säure ist, so muss die des engl. Originals die wasserhaltige Säure bezeichnen. Da ferner die Formel des Kalisalzes = $C_{31} H_7 O_{15} + KO$ ist, so muss das Rubiacin 7 At. Sauerstoff aufgenommen haben, wovon 2 mit Wasserstoff des Rubiacins zu 2 At. Wasser zusammengetreten sind. Eins dieser Wasseratome muss dann als basisches Wasser, das andere als Krystallwasser in der Verbindung geblieben sein: Rubiacin = $C_{31} H_9 O_{10} + O_7 = (C_{31} H_7 O_{15}, HO) + HO$. Bei der Bildung des Kalisalzes muss dann das bas. Wasser durch Kali vertreten, das Krystallwasser abgeschieden sein. Wenn daher Rubiacin mittels Schwefelwasserstoff aus dem Kalisalze der Säure erzeugt wird, so muss die an Kali gebundene Rubiacinsäure 2 At. Wasserstoff aufnehmen und 5 At. Sauerstoff abgeben. Wie es scheint, hat SCHUNCK erst seitdem die Arbeit im Deutschen veröffentlich wurde, noch weitere Versuche angestellt, denn in Bezug auf die Wirkung des Kalks auf Rubiacin heisst es im Englischen:

Spätere Versuche haben gezeigt, dass die Wirkung des Kalkes auf Rubiacin bei den früher angestellten nicht richtig erkannt wurde, und es verhält sich damit wie folgt: Das Alizarin wirkt in freiem Zustande am besten, das Rubiacin in freiem Zustande nicht färbend auf die Beizen. Beide sind aber in dem ausgewaschenen braunen Niederschlage, den Säuren im Krappdecoct erzeugen, frei enthalten. Die Verbindung von Rubiacin mit Kalk färbt sehr wesentlich, und beim Zusammenwirken von freiem Alizarin und an Kalk gebundenem Rubiacin wird erst das Alizarin von den Beizen und dann der Rubiacinkalk aufgenommen. Die letztere Verbindung erhöht die Farbe und macht sie gegen die Einwirkung der Seife dauerhafter. Die Wirkung des Kalks oder eines Alkali's, wenn es in so geringer Menge zugesetzt wird, dass das Alizarin frei bleibt, und in genügender, um das Rubiacin zu binden, besteht also darin, dass auch dieser zweite Farbstoff, das Rubiacin, beim Färben zu Gute gemacht wird. Hiernach ist daher das unter Artikel Krappfärberei weiter unten Gegebene zu berichtigen.

D. Red.

Wasser, worin die Säure nur wenig löslich ist, wird von ihr gelb gefärbt. Auch in kochendem Alkohol löst sie sich in geringer Menge mit gelber Farbe auf; beim Erkalten scheidet sich nichts aus, aber auf Zusatz von Wasser wird die Lösung irisirend, indem sich kleine Krystalle abscheiden. Auf dem Platinbleche erhitzt, schmilzt sie und verbrennt mit heller Flamme ohne Rückstand. Erhitzt man die Säure in einer Proberöhre, so schmilzt sie und entwickelt Dämpfe, die sich zu einem Oele verdichten, das zwar fest, aber nicht krystallinisch wird. Rubiacinsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer gelben Flüssigkeit auf, die durch Wasser in gelben Flocken gefällt wird. Die Lösung wird beim Erhitzen dunkler, ohne Gas zu entwickeln, und auf Zusatz von Wasser entsteht nun kein Niederschlag mehr. Concentrirte Salpetersäure löst Rubiacinsäure mit gelber Farbe auf und zersetzt sie beim Erwärmen allmälig unter Entwickelung rother Dämpfe. Von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird sie selbst beim Sieden nicht verändert. Sie löst sich in Eisenchlorid mit rothbrauner Farbe auf und wird durch Säuren daraus in Flocken gefällt. Durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff geht die in Alkalien gelöste Rubiacinsäure wieder in Rubiacin über. Rubiacinsäure theilt gebeiztem Zeuge in kochendem Wasser oder Alkohol eine geringe Färbung mit.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Rubiacinsäure sind:

C	57,21	57,57	57,08	31	=	186	57,76
H	2,48	2,45	2,49	8	=	8	2,48
O	40,31	39,98	40,43	16	=	128	39,76
	100,00	100,00	100,00			322	100,00.

Rubiacinsaures Kali, $KO, C_{31} H_7 O_{15}$, krystallisirt aus der wässrigen Lösung in Nadeln und Prismen von hell ziegelrother Farbe. In Alkohol ist es löslich. Die Lösungen besitzen eine blutrothe Farbe, sind aber ganz durchsichtig. Beim Erhitzen wird das rubiacinsaure Kali sogleich zersetzt, wobei eine schwache Explosion stattfindet. Setzt man zu der wässrigen Lösung des Salzes Kalilauge, so ändert sie die Farbe von roth in purpurn, und die siedende concentrirte Lösung krystallisirt nicht beim Erkalten, sondern giebt erst beim Abdampfen Krystalle. Die wässrige Lösung des Salzes giebt mit den Erd- u. Metallsalzen folgende Reactionen. Mit Chlorcalcium entsteht ein orangefarbener krystall. Niederschlag, mit Clorbarium ein gelber Niederschlag, mit Alaun ein gelber, mit schwefels. Eisenoxydul ein grünlichgrauer, mit Eisenchlorid eine rothbraune Flüssigkeit und ein geringer Niederschlag von derselben Farbe, mit Bleizucker ein rother Niederschlag, mit schwefelsaurem Kupferoxyd ein dunkelrother, mit salpetersaurem Silberoxyd ein gelber Niederschlag, der beim Kochen in der Flüssigkeit sich nicht ändert, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul ein gelber Niederschlag, mit Quecksilberchlorid ein gelber krystallinischer Niederschlag, mit Zinnchlorür ein schmutziggelber, mit Zinnchlorid ein hellgelber Niederschlag, mit Goldchlorid ein gelber Niederschlag, der beim Kochen mit der Flüssigkeit sich nicht verändert und in

Kalilauge sich mit Purpurfarbe löst. — Die Analysen dieses Salzes ergaben:

C	51,50	51,82	31	—	186,00	51,63
H	2,29	2,55	7	—	7,00	1,94
O	33,09	32,47	15	—	120,00	33,31
KO	13,12	13,16	1	—	47,27	13,12
	100,00	100,00			360,27	100,00.

3. Rubian, ein Bitterstoff und der einzige stickstoffhaltige Körper des Krapps; er ist in dem braunen Niederschlage, der durch Säuren in der Krappabkochung entsteht, enthalten und löst sich, sobald der Säureüberschuss daraus durch Waschen mit Wasser entfernt ist, in kaltem Wasser mit der Pektinsäure auf. Nach dem Abdampfen dieser Lösung zieht man den Rückstand mit Weingeist aus, wobei Rubian in Lösung geht und Pektinsäure zurückbleibt.

Eigenschaften des Rubians. Es ist in dünnen Schichten vollkommen durchsichtig und von gelber Farbe, in dickeren Massen erscheint es dunkelbraun. Die wässrige Lösung desselben ist gelb und von intensiv bitterem Geschmack. Eine concentrirte siedende Lösung desselben bildet beim Erkalten eine Gallerte und hiernach erklärt es sich, dass man durch Behandlung von Krapp mit sehr wenig kochendem Wasser eine Flüssigkeit erhält, die beim Erkalten gelatinirt. Diese Gallerte trocknet an einem warmen Orte zu einer gelben, firnissartigen Haut ein. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche schmilzt das Rubian, bläht sich ausserordentlich auf und hinterlässt einen kohligen Rückstand, der bei stärkerem Glühen vollständig verschwindet. Erhitzt man es in einer Proberöhre, so schmilzt es unter Entwickelung gelber Dämpfe, die sich zu Krystallen condensiren. Das krystallinische Sublimat hat dem Ansehen und den Eigenschaften nach grosse Aehnlichkeit mit Rubiacin. In concentrirter Schwefelsäure löst sich Rubian mit rother Farbe, die beim Erhitzen unter Entwickelung von schwefliger Säure in Schwarz übergeht. Durch Salpetersäure wird es zersetzt. Die wässrige Lösung von Rubian giebt mit allen Säuren flockige gelbe Niederschläge, die ohne Zweifel aus der Substanz selbst bestehen. Die Lösung giebt mit Kalk und Barytwasser rothe flockige Niederschläge, mit Eisenchlorid einen dunkel rothbraunen Niederschlag, mit Bleizucker braune Flocken, mit Silberlösung einen flockigen Niederschlag, mit Sublimat, Gallustinctur und Leimlösung keine Fällung. Alkalien röthen die Lösung und beim Kochen mit Kalilauge entwickelt sich Ammoniak. Die wässrige Lösung desselben theilt gebeiztem Zeuge eine schwache Färbung mit, die indessen so unbedeutend ist, dass es als Farbstoff durchaus nicht betrachtet werden kann. Die wässrige Lösung des Rubians verändert sich an der Luft, es scheidet sich ein dem Alphaharze ähnlicher Körper aus, der sich nicht mehr in Wasser löst. Er scheint indessen ein Gemenge von mehreren Körpern zu sein. Er giebt nämlich beim Erhitzen ein Sublimat von gelben, dem Rubiacin ähnlichen Krystallen, bei Behandlung mit kochender Eisen-

chloridlösung nimmt diese dabei eine dunkel rothbraune Farbe an, aus welcher Säuren einen gelben Niederschlag fällen, wonach diese Substanz entweder Rubiacin oder Alphaharz, oder beide enthält.

4. Alphaharz hat eine dunkelbraune oder röthlichbraune Farbe, ist in der Kälte spröde und pulverisirbar, wird bei 65° weich und schmilzt gegen 100° zu dunkelbraunen Tropfen. In kochendem Wasser ist es wenig löslich; beim Erkalten setzen sich gelbe Flocken ab, die auf Zusatz von Säure sich vermehren. In Alkohol löst es sich mit orangener Farbe; die Lösung röthet nicht Lackmuspapier. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit dunkelorangeuer Farbe und wird durch Wasser wieder in gelben Flocken gefällt. In kaustischen und kohlensauren Alkalien löst es sich mit purpurrother Farbe auf. Die ammoniakalische Lösung verliert beim Kochen kein Ammoniak, aber der durch Abdampfen erhaltene Rückstand enthält nur wenig Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbarium und Chlorcalcium purpurne, mit Alaun und mit salpetersaurem Silberoxyd schmutzigrothe Niederschläge. Es löst sich in Eisenchlorid mit dunkel rothbrauner Farbe auf und wird durch Säuren wieder in Flocken daraus gefällt. Leitet man Chlorgas durch eine alkalische Lösung des Harzes, so wird sie entfärbt und Säuren geben nun keinen Niederschlag mehr. Wird gebeiztes Zeug in siedendem Wasser gekocht, in welchem etwas Harz suspendirt ist, so nimmt dasselbe bei Alaunbeize eine orangene Farbe, bei Eisenbeize eine braune Farbe an. Die Färbung ist indessen so gering, dass es nicht wahrscheinlich scheint, dass dieses Harz irgend etwas bei der Krappfärberei zu dem erwünschten Effecte beiträgt. Im Gegentheile äussert es einen schädlichen Einfluss, indem die ungebeizten Stellen des Zeugs, welche weiss bleiben sollten, eine unangenehme gelbe Färbung annehmen.

5. Betaharz erhält man aus siedender Alkohollösung als hellbraunes Pulver. Die Alkohollösung ist dunkelgelb und röthet Lackmuspapier. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure und fällt bei Wasserzusatz wieder nieder. In siedendem Wasser löst es sich in geringer Menge und mit gelber Farbe auf, und bleibt auch beim Erkalten darin gelöst, wird aber durch Säuren aus dieser Lösung in gelben Flocken gefällt. In kaustischen und kohlensauren Alkalien löst es sich mit schmutzigrother Farbe auf, die in ersterem Falle einen Stich ins Purpurne hat. Die Lösung in Ammoniak giebt mit Chlorcalcium und Chlorbarium schmutziggelbe Niederschläge. Gegen gebeiztes Zeug verhält sich das Betaharz eben so wie das Alphaharz.

6. Pektinsäure ist, den Reactionen zu Folge, die Substanz, die bei der Darstellung des Rubians (s. No. 3.) vom Alkohol ungelöst zurückgelassen wird; sie wird hierbei durch etwas Farbstoff gefärbt erhalten.

7. Xanthin. So wie es nach dem oben angegebenen Verfahren erhalten wird, ist es nicht rein, es enthält wenigstens sehr wahrscheinlich Zucker. Es befand sich in einem gelben zerfliesslichen Syrup, der beim Erhitzen den Geruch nach Aceton entwickelte

und eine aus Kalk, Talkerde und Kali bestehende Asche hinterliess. Es hatte einen widrigen Geschmack, der zugleich bitter und süss war. Von Weingeist wurde es gelöst, nicht von Aether. Beim Kochen mit Salzsäure setzt sich ein grünes Pulver daraus ab. Es giebt mit keinem Reagens Niederschläge, ausser wenn eine Zersetzung vorausging. Beim Kochen seiner mit Alkali versetzten Lösung wird diese braun, die wässrige allein setzt nach längerem Kochen ein braunes Pulver ab.

Gebeiztes Zeug färbt sich in kochender Xanthinlösung nur erst dann, wenn sie durch längeren Luftzutritt braun geworden ist; in diesem Falle nehmen Thonerde und Eisenbeizen eine braune Farbe an. Das Xanthin ist daher beim Krappfärben nachtheilig. Hierin liegt der Grund, dass seine Entfernung in der Darstellung des Garacins von Nutzen ist.

Krappfärberei. Nachdem SCHUNCK die einzelnen Substanzen des Krapps getrennt und ihre Eigenschaften einzeln studirt hat, giebt er Folgendes über die Behandlung des Krapps in der Färberei:

Das Alizarin ist der einzige Stoff, der (ohne an Basen gebunden zu sein) die Farben liefern kann, die man durch die Krappfärberei hervorzubringen beabsichtigt, alle anderen sind (frei) überflüssig oder schädlich. Daher sind alle Theorien, die man auf das Vorhandensein eines Krapppurpurs und Krapproths gestützt hat, nicht richtig. Das Alizarin hat die grösste Wirkung, wenn es allein angewandt wird. Gegenwart von Rubiacin, Alphaharz und Betaharz, in freiem Zustande mit Alizarin angewandt, sind etwa gleich nachtheilig; Schwarz und Purpur werden dadurch geschwächt, und die Stellen, die weiss bleiben sollen, werden gelblich. Pektinsäure hebt die Wirkung des Alizarins fast völlig auf. Rubian ist frei und an Kalk gebunden ganz ohne Einfluss. Xanthin ist, da es während des Färbens oxydirt werden muss, durch die braune Substanz, welche sich durch Oxydation daraus bildet, jedenfalls schädlich; Kalk vermehrt nicht im Mindesten die färbende Kraft des Alizarins, sondern hebt im Gegentheil die Wirkung der Substanz, mit der es sich verbunden hat, auf.

Es ist nun bekannt, dass der Zusatz von Kalk in der Krappfärberei unentbehrlich ist. Dieser scheinbare Widerspruch erklärt sich aus dem Verhalten des Kalks zum Alizarin und zu den übrigen Bestandtheilen des Krapps. Die Verbindungen des Rubiacins, Alpha- und Betaharzes, der Pektinsäure, des Rubians mit Kalk sind nämlich auf das Alizarin ohne Einfluss, und das Alizarin kommt daher bei geeigneter Menge von Kalk am besten zur Wirkung. Ein Versuch lehrte, dass die Pektinsäure des Krappfärbebades sich früher mit der Thonerde- und Eisenbeize verbindet als das Alizarin, welches in diesem Falle in Lösung bleibt und beim Erkalten des Bades auskrystallisirt. Dasselbe ist gewiss der Fall, wenn Rubiacin (siehe oben S. 631. die Note) oder eines der Harze in dem Bade enthalten ist. Der Kalk hat daher die sichtbare Wirkung, dass er sich als stärkere Base mit diesen stärker negativen Stoffen verbindet

und sie dadurch unschädlich macht, während das Alizarin, schwächer negativ, sich auch nach den gewöhnlichen Verbindungsgesetzen der Chemie mit den schwächeren Basen (den Beizen) der Thonerde und dem Eisenoxyd verbindet.

Was die Anwendung der siedenden Seifenbrühe nach dem Färben anbetrifft, so löst das Alkali der Seifen die schädlichen Producte vom Xanthin, die Pektinsäure und die Harze auf, während die fette Säure nebst Alizarin (s. oben S. 626 das Verhalten der Thonerde zu in Kali gelöstem Alizarin) mit der Thonerde und dem Eisenoxyd verbunden bleibt.

Was hier so eben ausgesprochen wurde, beweist der folgende Versuch. Es wurden mehrere Ellen Zeugs, das nicht mit Seife behandelt war, mit Salzsäure behandelt, hierdurch Thonerde und Eisenoxyd entfernt, und die darauf zurückgebliebene orangefarbene Substanz mit kaust. Kali behandelt. Die braunrothe Lösung wurde nun mit Säure gefällt und der Niederschlag mit kochendem Alkohol behandelt. Die alkohol. Lösung gab bei freiwilligem Verdampfen Krystalle von Alizarin, vermengt mit einem Pulver, das wahrscheinlich Betaharz war, und wenige glimmerartige Blättchen, die, wie es schien, Rubiacin waren. Es blieb ein in Alkohol unlöslicher brauner Rückstand, der wahrscheinlich das braune Oxydationsproduct des Xanthins war, nebst etwas Pektinsäure, die durch kochendes Wasser gelöst wurde. Aus dem mit Seife behandelten Zeuge erhielt man auf gleiche Weise Alizarin und eine weisse Masse einer fetten Säure. Es blieb dabei nur eine Spur von in Alkohol unlöslicher Substanz.

Das Garancin, bekanntlich ein Product, das man durch Erhitzen der Krappwurzel mit Schwefelsäure, bis sie eine dunkelbraune Farbe angenommen hat, und Auswaschen der freien Säure gewinnt, ertheilt den weissen Stellen der Zeuge keine gelbliche Farbe, färbt die gebeizten Stellen schöner, und hat mehr färbende Kraft als Krapp. Man hat angenommen, dass durch die Schwefelsäure der Gummi, Schleim, Zucker etc. zerstört werde, während der Farbstoff unangegriffen bleibe, und in Betreff der grösseren Wirkung hat man gesagt, dass der Farbstoff in den Zellen der Pflanze enthalten sei, so dass er durch Wasser nicht gelöst werden kann, was aber nach Zerstörung der Zellen durch Schwefelsäure stattfinde. Diesen Annahmen muss indessen entgegengesetzt werden, dass die schädlichen Bestandtheile des Krapps von Schwefelsäure nicht zerstört werden, mit Ausnahme des Xanthins, und in Betreff der Zerstörung der Zellen kann man sich versichern, dass man die gleiche Wirkung erhält, wenn man so verdünnte Schwefelsäure nimmt, dass die Holzfaser nicht davon angegriffen wird.

Nach Schunck liegt der Vortheil der Garancinverwendung in zwei Umständen begründet: 1) Scheidet die Säure aus der Verbindung des Alizarins mit Kalk und Talkerde ersteres ab, so dass es löslich wird, während diese Verbindungen unlöslich sind, und 2) wird durch das folgende Auswaschen das schädliche Xanthin entfernt. Wendet man heisse Säure an, so bildet sich aus dem Xanthin die dun-

kelgrüne Substanz, und diese ist es, die dem Garancin die dunkle Farbe ertheilt. Da nach der Behandlung mit Säuren die Krappsubstanzen in freiem Zustande zurückbleiben, so wird es nöthig, eine Base hinzuzusetzen, wozu sich nach Schunck Kalkwasser am besten eignen müsste.

Da sich endlich aller in der Krappwurzel frei vorhandene Farbstoff durch kochendes Wasser ausziehen und aus dieser Flüssigkeit mit einer geringen Menge von Säure fällen lässt, so scheint es vortheilhaft zu sein, statt die Krappwurzel zu versenden, am Orte, wo die Wurzel geerntet wird, sogleich diesen Niederschlag zu fabriciren, und diesen, mit Wasser ausgewaschen, dann mit Kalkwasser behandelt und getrocknet, als Farbmaterial in den Handel zu bringen. Der Rückstand der Wurzel, der dann noch an Basen gebundenes Alizarin enthält, kann auf Garancin für die Consumtion in der Nähe verbraucht werden. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI. S.* 174—213. *u. Phil. Mag.* 3. *Ser. Vol.* 33. *p.* 133—145.)

Ueber Bildung von Harnstoff und Schwefelcyan aus Knallsäure, von Dr. J. Hall Gladstone.

Es bildet sich Schwefelcyanammonium und Harnstoff, wenn man die Lösung von knalls. Kupferoxyd (erhalten durch Lösen von 1 Th. kupferhaltigen Silbers von mindestens 9/10 Silbergehalt, in 10 Th. Salpetersäure von 1,36 spec. Gew., Zusatz von 20 Th. Alkohol von 85 p. c. und Erhitzen bis zum Sieden, worauf das ausgewaschene Knallsilber mit metallischem Kupfer in Berührung gebracht und lösliches knallsaures Kupferoxyd erzeugt wird) mit einem grossen Ueberschusse von Ammoniak versetzt, und das Kupfer durch Schwefelwasserstoff entfernt. Beim Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit, die Schwefelammonium, Ammoniak und Zersetzungsproducte der Knallsäure enthält, schied sich noch etwas Schwefelkupfer und Kupferoxydul, später ein graulichweisses Pulver aus, das bei der Zersetzung mittels Säuren Kupferoxydul lieferte, und endlich eine in Wasser lösliche Säure, die mit Eisenoxydulsalzen die Reactionen des Schwefelcyans gab.

Die von den Niederschlägen abfiltrirte und auf ein Geringes eingedampfte Lösung gab mit Salpetersäure und Oxalsäure die krystallinischen Niederschläge der entsprechenden Harnstoffsalze und enthielt ausserdem Schwefelcyanammonium.

Das Schwefelcyanammonium entfernte man durch Digeriren dieser Flüssigkeit mit Bleioxydhydrat, das Ammoniak wurde dadurch ausgetrieben, das Schwefelcyan vollkommen als basisches Schwefelcyanblei niedergeschlagen und abfiltrirt. Aus der Flüssigkeit schlug man durch Schwefelwasserstoff noch eine geringe Menge Kupfer nieder und erhielt beim Eindampfen Krystalle von reinem Harnstoff. Der Verf. hat den so erhaltenen Harnstoff als oxalsauren analysirt, und die an das Blei gebundene Substanz durch Analyse als Schwefelcyan erwiesen.

Bei der angegebenen Behandlung von knallsaurem Kupferoxyd-ammoniak mit Schwefelwasserstoff setzt sich die eine Hälfte der Knallsäure, die mit Ammoniak verbunden ist, in Harnstoff um, NH_4O, $C_2NO = C_2N_2H_4O_2$, während die andere mit Kupferoxyd verbundene Hälfte 2 At. Schwefelwasserstoff aufnimmt und Schwefelcyanwasserstoff und Wasser bildet. $CyO + 2HS = CyS_2H + HO$. Die ganze Zersetzung ist daher: 1 At. knallsaures Kupferoxyd-ammoniak $CuC_4N_3H_4O_4$ + 3 At. Schwefelwasserstoff H_3S_3 = $CuC_4N_3H_7O_4S_3$ geben:

1 At. Schwefelkupfer	$= CuS$
1 At. Harnstoff	$= C_2N_2H_4O_2$
1 At. Schwefelcyanwasserstoff	$= C_2NHS_2$
2 At. Wasser	$= H_2O_2$
	$CuC_4H_7O_4S_3$.

(*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI. S.* 1—5.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Production des Goldes am Ural und in Sibirien im Jahre 1846. Nach einer in dem russischen Handelsjournale: „*Kommertscheskaja Gazeta*", vom Finanzminister gegebenen Notiz beläuft sich der Totalbetrag der russischen kaiserlichen und privaten Goldminen Sibiriens und des Urals im Jahre 1846 auf 1722,746 Pouds (= 62,792 Liv. *avoir du pois*) Gold, während man 1845 1371,800 Pouds (oder 49,522 Liv.) gewann. Diese Zunahme ist grösser als sie jemals früher von einem Jahre zum andern war, denn gewöhnlich betrug sie bisher 30—40 Pouds, und die grösste frühere Zunahme, die im Jahre 1842 zu 1843 stattfand, betrug 323,80 Pouds, während die von 1845 auf 1846 sich auf 351 Pouds beläuft. (*Biblioth. univers. de Genève.* 4. *Sér. T. VIII. No.* 31. p. 222.)

Ueber einige Eigenschaften des Manganchlorürs, v. F. Castier. Castier schreibt in einem Briefe an Chevallier: die Benutzung des Manganchlorürs bei der Desinfication eines Abzugsgrabens hat sich durchaus bewährt. Ferner hat dieses Salz die Eigenschaft, das Blut besonders gut zum Coaguliren zu bringen, so dass man die feste Masse leicht auspressen und trocknen kann. (*Journ. de Chim. méd.* 3. *Sér. T. IV. p.* 109.)

Verfahren, kleine Mengen Brom und Iod nachzuweisen, nach Cantù. Die Iod und Brom enthaltenden Flüssigkeiten werden mit auf seine Reinheit geprüftem kohlensaurem Kali bis zur alkalischen Reaction versetzt und bei gelinder Wärme zur Trockne verdunstet. Der trockne gepulverte Rückstand wird mit 40grädigem Alkohol behandelt, worin sich die Iod- und Bromverbindungen lösen. Hierauf dampft man wiederum zur Trockne. Der Rückstand wird so stark erhitzt, dass etwa vorhandene organische Materien verkohlen, wonach man den Rückstand mit verdünnter Essigsäure ansäuert und sehr vorsichtig zur Trockne abdampft, damit das essigsaure Kali nicht zersetzt werde.

Diesen Rückstand löst man in möglichst wenig Wasser, dem 2—3 Tropfen frischer Stärkeflüssigkeit hinzugesetzt wurden. Man bringt in ein unten enges Glas eine geringe Menge von einem Gemisch aus 10 Th. concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure von 25°. Auf diese Säure giesst man an der Gefässwandung hinunter

obige Flüssigkeit, so dass sie sich nicht damit mischt, sondern darauf schwimmt. Ist nun Brom und Iod zugegen, so entstehen in der oben schwimmenden Stärkeschicht zwei farbige Zonen, wovon die eine hell topasgelb, ins Grünliche ziehend, die andere lasurblau ist. (*Buchh. Rep.*, 2. *R. Bd. XLIX. S.* 375—376.)

Pharmacie.

Zur Culturgeschichte des Saffrans in Frankreich, v. Conrad und Waldmann.

Die Droguisten Conrad u. Waldmann haben Folgendes über die Cultur des Saffrans in Frankreich bekannt gemacht: Der in Kleinasien wild wachsende Saffran wurde erst nach den Kreuzzügen, gegen Ende des 14. Jahrhunderts, von einem Edelmanne aus der Familie der Porchaires nach Frankreich gebracht. Derselbe pflanzte ihn in Zwiebeln auf seinem Landgute zu Boyner an.

Das Wort Saffran kommt von Zafferan her, womit in der Türkei, Ungarn, Italien, Spanien die Saffrannarben bezeichnet werden. Persisch heisst es Zaforan. Der lateinische Name *Crocus* kommt vom griechischen *κρόκος* und dieses von *κρόκη*, was einen lockern Faden bedeutet. Eine jede Saffranzwiebel blüht nur einmal, und kann nur einmal zur Saffranernte benutzt werden. Sobald die Blüthe welkt, entwickelt sich aber eine neue Zwiebelbrut, die im nächsten Jahre Blüthen treibt und wieder abstirbt. Diese Zwiebelbrut treibt im Herbste des zweiten Jahres mehrere Blüthen und Blätter und muss nach dem dritten Jahre aus der Erde genommen und in frisches Erdreich verpflanzt werden.

Der Saffran kann nur in schwarzem humusreichem lockerem Sandboden von warmer, sonniger Lage mit Vortheil cultivirt werden, in schwerem, feuchtem, thonigem und auch in frisch gedüngtem Boden gedeiht er nicht gut. In Frankreich düngt man den Boden für Saffran nur mit Weintrestern. Auf einen Quadratfuss pflanzt man 12 Zwiebeln. Eine Kälte von über — 10° ist der Saffranpflanze sehr schädlich. In der Gatinois vertrocknet das Kraut im Monat Mai, man erntet es aber früher, um damit die Kühe zu füttern.

Es sind in Frankreich zwei Krankheiten der Saffranzwiebel bekannt. Der Tracon, eine Art trockner Fäule, die sich dadurch heilen lassen soll, dass man die Zwiebeln einige Tage lang in gut getrocknete Weintrestern legt, und der sogenannte Tod, eine ansteckende Krankheit, die sich von einer einzigen davon befallenen Zwiebel auf ein ganzes Saffranfeld ausdehnen kann. Ein Mittel gegen diese Krankheit ist bis jetzt noch nicht bekannt. Man findet in den kranken Zwiebeln verschiedene Insecten. Aus den geernteten Blumen zupft man die Narben, die man das Gelbe nennt, heraus, trocknet sie und bewahrt sie in hölzernen Büchsen auf, worin sich der Saffran, wenn er gehörig vor Feuchtigkeit geschützt wird, mehrere Jahre gut erhält.

In Frankreich und Spanien ist unter dem Namen *Crocagma* oder *Crocinum* ein Balsam oder eine Salbe bekannt. Gegen Seekrankheit soll sich der Safran schon oft als Phrophylacticum bewährt haben. (*Buchn. Rep. Bd. XLIX. S.* 317—321.)

Kleine Mittheilungen.

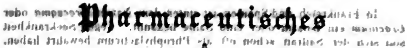
Neue Beobachtungen über die schädlichen Eigenschaften der Pastinack, von Dr. Purcer. In den letzten Tagen des Monates März 1847 erkrankten in zwei Familien sieben Kinder nach dem Genusse der mit Wasser abgekochten Wurzeln der wilden *Pastinaca sativa*. Die Erkrankungserscheinungen sind, nach der Beschreibung des Kreisphysikus Dr. Purcer zu Gnesen, folgende: Sinnestäuschungen, Verlust des Bewusstseins, stille Delirien, Schwindel, stierer Blick, Wechsel der Gesichtsfarbe, etwas erschwertes langsames Athmen, unterdrückter Herz- und Pulsschlag, fast ununterbrochenes Bestreben, das Bett zu verlassen. Die Sinnestäuschungen bezogen sich nur auf das Gesicht. Einige der Vergifteten sprachen gar nicht, andere nur unverständlich oder unzusammenhängend, zwei Kranke stiessen nur unarticulirte Töne aus. Die Reizbarkeit der Magennerven schien bei allen in einem hohen Grade vermindert zu sein, denn doppelte Gaben der Brechmittel genügten nicht, Erbrechen hervorzubringen. Erst nach wiederholten Gaben von schwefelsaurem Zinkoxyd trat dieses ein. Die völlige Genesung erfolgte binnen einigen Tagen. (*Buchn. Rep. 2. R. Bd. XLIX. S.* 369.)

Zur Geschichte der Pharmacie. In der Türkei konnte bisher Jeder, ohne besondere Studien gemacht zu haben, einen Handel mit Medicamenten anfangen und betreiben. Ein solches Geschäft erbte dann meist vom Vater auf den Sohn. Gegenwärtig hat die Regierung die Verordnung erlassen, dass diejenigen, welche einmal Besitzer solcher Handlungen sind, fortfahren dürfen, ihr Geschäft zu betreiben, dagegen soll in Zukunft Niemandem die Erlaubniss zum Medicamentenhandel gegeben werden, der sich nicht zuvor besondere dazu erforderliche Kenntnisse verschafft hat. Diese Verordnung erstreckt sich auch auf den Droguisten, dessen Geschäft in Zukunft auch nicht einmal auf den Sohn übergehen soll, ohne dass derselbe mit einem befähigenden Diplom versehen ist. (*Journ. de Chim. méd.* 3. *Sér. T. IV. p.* 102.)

Ueber Zubereitung der arsenigen Säure zum Verkaufe, von M. Tizon. Der Verf., Pharmaceut am Hospitale zu Algier, schlägt vor, die zum Verkaufe bestimmte arsenige Säure mit folgenden Substanzen zu mischen: Zu 80 Grm. arseniger Säure 2 Grm. Zinnober, 1 Grm. Kreosot, 1 Grm. Coloquinten und eine gewisse Menge Zucker. Die Farbe, der Geruch und die Bitterkeit sollen absichtliche und unabsichtliche Vergiftungen verhüten, zu welchem Zwecke man, wie bekannt ist, schon ähnliche Mittel vorgeschlagen hat. (*Journ. de Chim. méd.* 3. *Sér. T. IV. p.* 111.)

Aufbewahrung des *Spiritus aethereus nitrosi*, v. Klauss. Der Verf., Apotheker zu Mühlhausen, schlägt vor, den *Spiritus nitri dulcis*, wenn er sauer geworden ist, nicht über gebrannte Talkerde, wie dieses gewöhnlich geschieht, sondern über neutrales weinsaures Kali zu rectificiren. Ein so behandelter Spiritus lässt sich Monate lang, ohne sauer zu werden, aufbewahren. (*Buchn. Rep. Bd. XLIX. S.* 368—369.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld** in Leipzig.



Pharmaceutisches Central-Blatt.

13. September 1848. № 41.

Redaction: *Dr.* W. Knop.

Chemie.

Ueber die sauren und alkalischen Reactionen der thierischen Flüssigkeiten, von Andral.

Die verschiedenen thierischen Flüssigkeiten haben in ihrem natürlichen Zustande entweder eine alkalische oder eine saure Reaction. Diese Reactionen können zu gewissen Zeiten verschwinden. So kann der Harn, wenn eine bedeutende Menge Wasser in den Magen gelangt, und der Schweiss, wenn er in ungewöhnlich grosser Menge abgesondert wird, seine saure Reaction verlieren und neutral sein, was aber in diesen Fällen nur daher rührt, dass der sauer reagirende Körper von einer ausserordentlich grossen Wassermenge eingehüllt ist. Im natürlichen Zustande existirt keine Bedingung im Organismus, die eine ursprünglich saure Flüssigkeit alkalisch machte und umgekehrt. Kommen Fälle der Art vor, so hängen sie von äusseren Einflüssen ab; so können Nahrung, Getränke, Zersetzungen unter dem Einflusse der Luft etc. dergleichen Veränderungen herbeiführen.

Man kann als ausgemacht annehmen, dass im gesunden Zustande des menschlichen Körpers eine jede Flüssigkeit ihre eigenthümliche Reaction beibehält; die einen bleiben sauer, die anderen alkalisch, höchstens vermindert sich diese Reaction bis zur Neutralität, wenn nämlich eine grosse Menge Wasser ins Blut gelangt, oder wenn ohne diesen Umstand gewisse Secrete in übermässiger Menge abgesondert werden. Dieses gilt besonders für die Perspiration der Haut, denn wenn die Materie der Perspiration in solcher Menge abgesondert wird, dass dadurch Vermehrung des Schweisses bedingt wird, so wird dadurch

dem Blute mehr an Wasser als an anderen Materien entzogen, und wenn dieses nicht der Fall wäre, so würde die Materie der Perspiration stets sauer reagiren.

Es herrscht nun noch immer die Meinung, dass in Krankheiten die sauren Flüssigkeiten eine alkalische Reaction, die alkalischen eine saure annehmen können. Man hat bereits manche Theorie hierauf gebaut und Folgerungen in Bezug auf die Erkennung der Krankheiten daraus gezogen. Ueber diesen Gegenstand hat der Verf., seiner Bedeutung wegen, neue Versuche angestellt, deren Resultate folgende sind:

Das Blutserum zeigt unter allen thierischen Flüssigkeiten die alkalische Reaction am stärksten. Die Intensität dieser Reaction fand der Verf., welcher Art und Dauer auch die Krankheiten waren, niemals verändert. Man hat angegeben, dass zu Zeiten, wo das Fibrin im Blute vermindert ist, die alkalischen Bestandtheile zunehmen. Allein diese Fälle sind so selten zu beobachten, dass man ihnen, bis jetzt wenig Gewicht beilegen kann. Auch hält es der Verf. für zweifelhaft, dass die Angabe, bei *Diabetes mellitus* sei die Alkalität des Bluts geringer, genügende Stützen habe.

Andral hat niemals Blut mit nicht alkalischer Reaction angetroffen, und hält diese Beschaffenheit für allgemein und ohne Ausnahme dem Blute zukommend, wiewohl Scherrer angegeben hat, dass er bei einer von Metro-Peritonitis befallenen Frau ein Blut von durchaus neutraler Reaction angetroffen habe. Andere Fälle, z. B. Angaben von Vogel, das Blut nach dem Tode öfter sauer gefunden zu haben, schliesst der Verf. von seiner Betrachtung, die sich blos auf das Blut lebender Organismen beziehen soll, aus. In jenen Fällen ist die saure Reaction gewiss durch Zersetzungen eingetreten. Diejenigen Flüssigkeiten, welche sich auf Kosten des Blutes bilden, sind selten neutral, sehr gewöhnlich sind sie entweder sauer oder alkalisch. So ist es der Fall bei natürlichem Zustande. Bei Beurtheilung der hierher gehörigen Beobachtungen darf man sich indessen nicht durch einen Umstand täuschen lassen, der sehr oft eintritt. Der grösste Theil äusserer oder innerer Oberflächen kann sehr leicht zu gleicher Zeit von sauren und alkalischen Flüssigkeiten bedeckt werden, was einen scheinbaren Wechsel der Reaction einer gewissen Flüssigkeit, wenn man sie einseitig ins Auge fasst, bedingen kann.

So sondert die Haut zwei verschieden reagirende Flüssigkeiten ab: der Schweiss reagirt sauer, die Fettmaterie hat eine alkalische Reaction. Welcher Zustand des Körpers nun auch obwaltete, im gesunden und kranken zeigte sich der Schweiss stets sauer, niemals alkalisch, und zuweilen neutral, und dieses, wie bereits erwähnt wurde, wenn er in beträchtlicher Menge abgesondert wurde. In typhösen Fiebern, wie schwer sie sein mochten, reagirte er immer sauer. Es ist nicht wahr, dass diese Reaction bei *Diabetes mellitus* verschwinde.

Die Haut zeigt indessen nicht in allen Stellen saure Reaction.

Man findet an gewissen Orten, selbst wenn sie mit Schweiss bedeckt sind, deutlich alkalische Reaction. Diese namentlich, wo sich eine grosse Menge Fettbälge anhäufen, wie bei manchen Personen an der Nase und anderen Orten. Diese Reaction kommt dann aber auch nicht mehr dem Schweisse, sondern eben der Fettmaterie zu, die hier vorherrscht. Sie ist auch nicht constant, findet sich bei dem einen Individuum mehr als bei dem anderen und ist von krankhaftem oder gesundem Zustande unabhängig.

Der Schweiss ist daher nicht blos mit den Bestandtheilen des Blutserums beladenes Wasser, denn er müsste sonst immer alkalisch sein, wie das Serum und diejenigen Flüssigkeiten, welche sich an der Oberfläche der Haut aus dem Blute abscheiden. So reagirt z. B. die durch Verbrennung, durch ein Spanischfliegenpflaster, oder durch Ammoniak an der Hautoberfläche angesammelte Flüssigkeit stets deutlich alkalisch. Die Flüssigkeit in den Blasen bei Herpes oder Eczema oder Pemphygus ist ebenfalls stets alkalisch. In allen solchen Fällen, wo wie in diesen ein mehr oder weniger intenser Congestionsprocess der Aussonderung der Flüssigkeit vorangehet, kann man immer annehmen, dass es das Blutserum ist, was hinsichtlich der relativen Proportionen seiner Bestandtheile verändert aus den Gefässen austritt und sich frei an die Hautoberfläche begiebt. Es giebt indessen einen blasigen Ausbruch der Haut, der sich dadurch von allen anderen unterscheidet, dass ihm keine Congestion vorausgeht. Dahin gehören die sogenannten Sudamina. Die Flüssigkeiten derselben sind sauer. Man findet in denselben keine Spur von Eiweiss, wie in den übrigen. Diese sind daher die Producte einer ganz anderen Thätigkeit als der, welche die Flüssigkeiten der vesiculösen Eruptionen absondert. Die Flüssigkeit der Sudamina gleicht durch Abwesenheit des Eiweisses und durch ihre saure Reaction vielmehr dem Schweisse.

Noch mehr findet eine Absonderung von Flüssigkeiten verschiedener Reactionen auf den Schleimhäuten statt.

Ueberall findet man auf gesunden Schleimhäuten eine saure Substanz abgesondert, die in der klaren, von Kügelchen freien Flüssigkeit existirt, die aus dem Blute secernirt wird. Sobald aber, was in Einem fort geschieht, diese Flüssigkeit mit einer zweiten opaken und mit Kügelchen versehenen Flüssigkeit gemischt erscheint, verschwindet die saure Reaction, sie wird durch eine alkalische ersetzt.

Wenige Flüssigkeiten sind so stark alkalisch, wie der *Mucus puriformis* der Nasenhöhlen in den Fällen der Coryza. Bei Bronchitis zeigt der Auswurf sehr oft beide Reactionen, saure und alkalische vereinigt. Die klaren Theile desselben haben saure, die trüben alkalische Reaction.

Die Schleimhaut des Mundes, welche beide Seiten der Zunge bedeckt, hat nicht immer dieselbe Reaction. Diese ist nämlich Morgens im nüchternen Zustande meistens sauer, wird aber im Laufe des Tages alkalisch. Die erstere Reaction gehört der von der *Membrana mucosa buccalis* abgesonderten Materie, die letztere dem Spei-

chel an. Die Säure im Munde hat daher keine pathologische Bedingung. Man findet sie bei gesunden und bei kranken Personen, nur häufiger, wenn der Speichelzufluss vermindert ist, und daher da, wo die Krankheit strenge Diät zu befolgen gebietet, und die Nahrung in weiteren Zwischenräumen genommen wird, häufiger.

Die von der *Membrana mucosa buccalis* abgesonderte Flüssigkeit ist daher im physiologischen Zustande sauer, und bleibt auch in jedem pathologischen sauer. Wo sie diese Reaction nicht zeigt, hat sie ihre Natur keineswegs verändert, sie ist entweder nicht mehr abgesondert, oder es ist ihre Reaction durch die Reaction von anderen Materien, die nicht von dieser Schleimhaut abgesondert werden, verdeckt.

Die Magenschleimhaut zeigte nach dem Tode meistens saure, seltener alkalische Reaction. Dass diese saure Reaction sich dann zeige, wenn der Magen durch Nahrung gereizt ist, und die alkalische, wenn er leer ist, findet der Verf. nicht. Die saure fand sich bei typhösem Fieber, bei acuten Entzündungen der Lungen, bei Phthisis der Lungen, bei Albuminosis und Diabetes mellitus. Sie findet sich ferner fast constant in den durch Erbrechen entleerten Materien. Sehr stark sauer reagirt ferner die aus Blut gebildete schwarze Materie, welche die an Magenkrebs leidenden Personen oft ausbrechen.

Auf der Schleimhaut des Duodenum und der oberen Theile des Dünndarmes findet man nach dem Tode beim Menschen sehr oft saure Flüssigkeiten, die indessen häufig durch die Ergüsse des Pancreas und der Galle neutralisirt und alkalisch erscheinen. Im Dickdarme zeigte die Flüssigkeit stets alkalische Reaction.

Was endlich die Flüssigkeit der Drüsen anbetrifft, so reagiren die Thränen stets alkalisch. Ebenso verhält es sich mit dem Speichel. Es ist angegeben, dass dieser in manchen Krankheiten sauer sei. Dieses ist nicht richtig, wo es sich damit so zu verhalten scheint, ist es durch die bereits oben angegebene saure Reaction der Flüssigkeit von der Mundschleimhaut bedingt.

Im gesunden Zustande ist der Schleim stets sauer. Nach grossen Mengen von Getränken kann er diese Reaction verlieren, wenn sie nicht gleichzeitig durch bedeutende Schweissabsonderung wiederhergestellt wird. Alkalisch kann der Harn durch manche Nahrungsmittel, was bekannt ist, werden; niemals geht die saure Reaction bei Enthaltung der Nahrung verloren, doch wird merkwürdiger Weise der Harn öfter vorübergehend alkalisch, wenn Reconvalescenten wieder Nahrung zu sich nehmen.

Die verschiedensten Modificationen, die der Harn in seiner Zusammensetzung bei manchen Krankheiten erleidet, benehmen ihm die saure Reaction nicht. Das Verschwinden derselben hängt stets von ganz besonderen Umständen ab. Auch die Angabe, dass bei typhösem Fieber der Harn alkalisch werde, ist nach ANDRAL irrig, was auch schon von RAYER behauptet ist. Ebenso steht es mit den Angaben mehrerer Autoren, dass bei Krankheiten des Rückenmarkes die Nierenabsonderung alkalisch werden soll. So lange

die Harnblase gesund bleibt, geschieht auch der sauren Reaction des Harns kein Abbruch. Wird aber die Schleimhaut der Harnblase krank, und bildet sich hier Eiter aus, so wird der Harn dadurch alkalisch. Diese Ursache tritt nun allerdings zu einer gewissen Zeit der Rückenmarkskrankheiten oft ein, und sie ist überhaupt die einzige krankhafte Ursache, wodurch der Harn alkalisch wird. Die Veränderung, die hier der Harn erleidet, ist daher nicht von einer veränderten Thätigkeit der Nieren abhängig, sie ist vielmehr Folge einer chemischen Wirkung des Eiters und anderer krankhafter Producte, die den Harn in der Blase zersetzen und ammoniakalisch machen. Ausserdem ist der Eiter selbst alkalisch; er reagirt nur dann sauer, wenn er sich durch Zutritt der Luft weiter verändert hat.

Aus alle dem geht hervor, dass die sauren und alkalischen Flüssigkeiten des Organismus eine viel grössere Constanz in ihren Reactionen bewahren, als man es im Allgemeinen angenommen hat. Während Krankheiten die Zusammensetzung derselben in manchen Beziehungen abändern, hat die Krankheit nicht das Vermögen, die Art der Reaction zu ändern, die Flüssigkeiten treten in dieser Hinsicht stets gleichartig aus dem Apparate, der sie aus dem Blute absondert, aus. Die Unveränderlichkeit der sauren und alkalischen Flüssigkeiten des Thierorganismus ist daher sowohl ein Gesetz der Physiologie als der Pathologie, dessen Erhaltung von grosser Bedeutung ist, weil es ohne Ausnahme gilt, und nur in Hinsicht des Harns durch einige Einflüsse der Ernährung vorübergehend modificirt erscheint. (*Compt. rend. T. XXVI. p. 650—657.*)

Ueber die Verbindungen und Zersetzungsproducte des Oenanthals, von Th. G. Tilley.

Ueber das Oenanthol, oder, wie es Tilley nennt, Oenanthal, sind in den letzten Jahren zwei bemerkenswerthe Arbeiten, die eine von Bussy (Centrbl. 1846. S. 169), die andere von Williamson (Centrbl. 1847. S. 298) erschienen, welche über die früheren Arbeiten von Bussy und Lerand und von Tilley weiteres Licht verbreitet haben. Tilley hat seine Bearbeitung dieses Gegenstandes in neuester Zeit fortgesetzt. Seine in Folgendem gegebenen Resultate bestätigen grösstentheils die von Bussy u. Williamson erhaltenen, und zeigen ferner, dass bei Behandlung des Oenanthals mit Salpetersäure Oenanthylsäure, Capronsäure, Nitracrol und Oxalsäure gebildet werden. Bei Behandlung mit Kalihydrat zerfällt es in Oenanthylsäure und Oenanthylhydruret $C_{14}H_{13}O + H$. Schmelzendes Kali verwandelt es in Oenanthylsäure. Ammoniakgas bildet mit Oenanthal das Oenanthylammon, und dieses mit schwefliger Säure ein dem Taurin analoges, zweifachschwefligsaures Oenanthylammon. In Beziehung auf das Verhalten der ersteren Glieder der nachstehenden Reihe zu oxydirenden Mitteln stellt Tilley die Oenanthylverbindungen wie folgt zusammen:

Oenanthyl $C_{14}H_{13}O$

Oenanthylhydruret $C_{14} H_{13} O + H$

Oenanthyloxyd, oder wasserfreie önanthylige Säure (d. i. Lieb. u. Pelz. Oenanthsäure, wasserfrei) $C_{14} H_{13} O + O$

Oenanthal $C_{14} H_{13} O + HO$

Oenanthylsäurehydrat $C_{14} H_{13} O + O_{2} + HO$.

Das Oenanthal, $C_{14} H_{14} O_{2}$, hat der Verf. mit allen von Bussy angegebenen Eigenschaften und von derselben Zusammensetzung erhalten, indem er das Ricinusöl einfacherweise destillirte. Das in reichlicher Menge übergehende Oel wurde mit viel Wasser gemischt und damit nochmals destillirt. Das hierbei erhaltene Destillat enthält noch Acrolein und andere nicht bekannte Substanzen. Das Acrolein wurde durch Einleiten eines Kohlensäuregasstromes in das auf 100° erhitzte Destillat entfernt. Wenn der Geruch des Acroleins verschwunden war, steigerte man die Temperatur auf 155°, und destillirte zwei Drittel davon ab. Dieses Quantum ist fast reines Oenanthal. Es enthält noch Wasser aufgelöst, wovon es durch Trocknen über Chlorcalcium befreit werden kann. Solches Oenanthal siedet bei 155° (Bussy's Product siedete bei 155—158°) und gab bei der Analyse:

C	73,81	14	73,68
H	12,60	14	12,28
O	13,59	2	14,04
	100,00		100,00.

I. Einwirkung der Salpetersäure auf Oenanthal. Oenanthal von solcher Beschaffenheit wurde nun in einem Strome von Kohlensäure rectificirt und dann tropfenweise in eine Retorte, die concentrirte Salpetersäure enthielt, gegossen. Eine Einwirkung der Salpetersäure auf das Oel und dessen Oxydation tritt sogleich mit Heftigkeit ein. In die Vorlage geht ein Gemenge von Oenanthylsäure, Capronsäure und Nitracrol über, während in der rückständigen Salpetersäure noch Oenanthylsäure, Capronsäure und Oxalsäure aufgelöst bleiben.

Nitracrol, das Redtenbacher unter den Zersetzungsproducten der Choloidinsäure durch Salpetersäure entdeckte, findet man unter den Producten, die bei der Destillation des Oenanthals mit Salpetersäure in die Vorlage übergehen; es bleibt in der salpetersauren Flüssigkeit gelöst. Wenn man diese mit Wasser verdünnt, so scheidet sich eine Oelschicht an der Oberfläche aus, während zugleich Tropfen eines schweren Oels niedersinken. Diese Tropfen bilden gesammelt und gewaschen das Nitracrol, eine in Wasser sehr schwer lösliche Flüssigkeit, die farblos ist und einen so starken Geruch hat, dass die Nasenschleimhaut sehr leicht entzündet wird, wenn man sie öfters riecht.

Wenn man Nitracrol mit Wasser auf 100° erhitzt und destillirt, so geht dabei neben salpetrigen Dämpfen Cholacrol in die Vorlage über. Beim Vermischen von Nitracrol mit kaustischem Kali nimmt es eine gelbe Farbe an und in kurzer Zeit bilden sich Krystalle aus,

die ohne Zweifel das nitrocholsaure Kali Redtenbacher's $C_2 HN_4 O_9 + KO$ sind. Zugleich scheidet sich ein in der Flüssigkeit untersinkendes Oel aus, welches das von Redtenbacher entdeckte

Cholacrol darstellt, eine gelbliche, leichtflüssige, stark riechende Flüssigkeit, deren Geruch, wenn sie verdünnt ist, zimmtähnlich ist.

Oenanthylsäure. Die öligen Säuren, welche sich bei Zusatz von Wasser zu der Salpetersäure, welche zur Oxydation gedient hat, ausscheiden, sind ein Gemenge von Oenanthylsäure und Capronsäure. Man reinigt sie zuerst durch Rectification und bindet sie nachher an Baryt, wobei die Flüssigkeit eine gelbe, von etwas nitrocholsaurem Baryt herrührende Farbe erhält. Den önanthylsauren Baryt reinigt man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus seiner Lösung in Wasser. Wenn man dies zuletzt bis zum Erscheinen eines Salzhäutchens abdunstet, und dann zur Krystallisation hinstellt, so erhält man lanzettförmige Platten, die zuweilen dick und hart sind, oder eine seidenartige Krystallvegetation. Man lässt die Flüssigkeit so lange abdunsten, als die Krystalle noch dieselbe Form haben.

Auf solche Weise gereinigter önanthylsaurer Baryt hatte die Zusammensetzung $C_{14} H_{13} Ba O_4$, welche schon durch des Verf. frühere Untersuchung, ferner durch die von Bussy, Redtenbacher, Williamson festgestellt wurde.

Capronsäure. Aus der Mutterlauge des önanthylsauren Baryts scheiden sich noch prismatische Krystalle von capronsaurem Baryt aus. Der Verf. hat diese Krystalle analysirt, die Resultate stimmen mit der Formel $C_{12} H_{11} Ba O_4$. Früher hatte derselbe die Meinung gehabt, dass dem Oenanthal auch Capronal beigemengt sein müsse. Wiederholte Nachforschung nach diesem Körper unter den bei 135° siedenden Destillationsproducten des Ricinusöls führte aber vielmehr zu der Ansicht, dass die flüchtigeren Substanzen Acroleingemische seien, denen vielleicht der Faraday'sche Kohlenwasserstoff beigemengt sein mag. Die Gegenwart der Capronsäure lässt sich durch die anwesend gefundene Oxalsäure auch ohne Voraussetzung, dass das Oenanthal zugleich mit Capronal entstehe, nach folgender Gleichung erklären: $C_{14} H_{14} O_2 + O_7 = (C_2 H O_4 + HO) + C_{12} H_{12} O_4$.

II. Einwirkung von schmelzendem Kali auf Oenanthal. Es entsteht hierbei Oenanthylsäure. Man lässt das Oenanthal aus einer Pipette tropfenweise in eine Retorte fallen, in welcher Kali schmelzend erhalten wird. Es entwickelt sich Wasserstoffgas und es bildet sich das Kalisalz der Oenanthylsäure.

III. Einwirkung von Kali auf Oenanthal in der Kälte. Es entsteht hierbei Oenanthylwasserstoff (*Hydruret of Oenanthyle*), $C_{14} H_{14} O$ oder $C_{14} H_{13} O + H$. Es haben schon Bussy und Williamson gefunden, dass das Oenanthal, wenn man es mit starker Kalilauge behandelt, eine eigenthümliche Veränderung erleidet. Nach Tilley erhitzt sich ein Gemisch von 1 Th. Oenanthal mit 5—6 Th. Kalihydrat auf 120°, wobei die Flüssigkeit dick wird. Nach 24 Stunden giesst man eine grosse Menge Wasser dazu, worauf man

alles darin Lösliche entfernt. Den öligen Rückstand mischt man von Neuem mit Wasser und destillirt ihn damit, es geht nur sehr langsam ein Product über, was ein farbloses, schwach limonenartig riechendes Oel darstellt. Dieses Oel siedet bei 220°, doch wird es schon bei dieser Temperatur leicht zersetzt, indem es braun wird und einen anderen Geruch annimmt. Es löst sich etwas in Wasser und löst auch vom Wasser geringe Mengen auf. Es brennt mit heller Flamme und giebt etwas Rauch. Es löst sich in Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse. Es liess sich mit Kupferoxyd allein nicht verbrennen. Die Analyse ergab:

C	79,28	79,43	14	=	1050	79,24
H	13,34	13,38	14	=	175	13,21
O	7,38	7,19	1	=	100	7,55
	100,00	100,00			1325	100,00.

Die Bildung dieses Oenanthylhydrurets lässt sich auf folgende Weise erklären:

3 At. Oenanthal $= C_{42} H_{42} O_6$ } = 2 At. Oenanthylhydruret
+ 1 At. Oenanthylsäurehydrat $= C_{14} H_{14} O_4$ } $C_{28} H_{28} O_4$

Man findet in der That, wenn man das Kali, was zur Behandlung des Oenanthals gedient hat, untersucht, eine für diese Umsetzung muthmaasslich hinreichende Menge von Oenanthylsäure. Wenn man nun mit der Zusammensetzung von 3 At. Oenanthal diejenige des durch Einwirkung von feuchtem Chlor auf Bittermandelöl entstehenden benzoës. Benzoylwasserstoffs, Bz O, HO + 2 Bz H, vergleicht, so scheinen beide Körper von gleichartiger Beschaffenheit zu sein, denn im vorliegenden Falle wird die Verbindung sogleich zersetzt, indem die Säure an das Kali tritt. Man kann daher das Oenanthal als eine Verbindung von 1 At. Oenanthylsäurehydrat mit 2 At. Oenanthylwasserstoff betrachten.

IV. Einwirkung des Ammoniaks auf Oenanthal. Oenanthylammon nennt Tilley das schon von Bussy erwähnte Product der Einwirkung von Ammoniakgas auf Oenanthal. Das Gas wird von letzterem in grosser Menge aufgenommen, die Flüssigkeit wird dick, nimmt aber bei längerem Durchleiten des Gases ihre ursprüngliche Beschaffenheit wieder an.

Zweifach-schwefligsaures Oenanthylammon, $C_{14} H_{13} O, SO_2 + NH_4 O, SO_2$, bildet sich, wenn man in die Lösung des Oenanthylammons in starkem Weingeiste einen Strom von schwefliger Säure einleitet. Es fällt dabei ein krystallinisches Pulver nieder. Aus verdünnteren Lösungen erhält man besser ausgebildete Krystalle, kleine stark glänzende Prismen. Sie sind in Weingeist und Wasser schwer löslich, doch besser in ersterem als in letzterem. Beim Abdunsten ihrer Auflösungen erhält man nur einen Theil unzersetzt wieder. Mit kaltem Wasser übergossen zersetzen sie sich langsam, mit heissem rasch in Oenanthal und zweifach-schwefligsaures Ammoniak. Diese Zersetzung geht namentlich bei Gegenwart von starken Säuren leicht vor sich. Auf Platinblech erhitzt schmilzt die Verbindung, es ent-

weichen weisse Dämpfe, die Masse wird schwarz, endlich entzündet sie sich, unter Verbreitung des Geruches nach Oenanthal. Analyse:

C	—	14	— 1050,0	43,1
H	—	17	— 212,5	8,7
N	6,8	1	— 175,0	7,1
S	16,8	2	— 400,0	16,4
O	—	6	— 600,0	24,7
			2437,5	100,0.

Interessant ist die Zusammensetzung dieser Verbindung bei Vergleichung mit der des Taurins nach REDTENBACHER. Das Oenanthal als Aldehyd der Oenanthylsäure bildet mit Ammoniak eine dem Taurin, zweifach-schwefligsaurem Essigsäurealdehydammoniak analoge Verbindung:

Taurin (zweifach-schwefligs. Aldehyd-
ammoniak) $= C_4 H_3 O, SO_2 + NH_4 O, SO_2$

Zweifach schwefligsaures Oenanthyl-
ammoniak $= C_{14} H_{13} O, SO_2 + NH_4 O, SO_2$.

V. Behandlung des Oenanthylwasserstoffs mit oxydirenden Mitteln. Oenanthylwasserstoff, tropfenweise mit concentrirter Salpetersäure gemischt, oxydirt sich schnell, wiewohl langsamer als Oenanthal, zu Oenanthylsäure. Beim Erhitzen mit Kali entwickelt sich Wasserstoff, das Kali nimmt Oenanthylsäure auf, und es erzeugt sich zugleich eine theerartige Masse.

Der Verf. bemerkt schliesslich noch, dass auch Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff bemerkenswerthe Producte aus dem Aldehydammoniak erzeugen, an deren Untersuchung die Zerstörung seines Laboratoriums und seiner sämmtlichen Apparate, die beiläufig das Opfer eines politischen Aufruhrs wurden, hinderte. (*Phil. Mag. Journ. of Sc.* 3. *Ser. Vol.* 33. *p.* 81—89.)

Kleine Mittheilungen.

Einfache Vorrichtung zur Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas. Die gewöhnlichen Entwickelungsmethoden des Phosphorwasserstoffs haben, in Folge der Aufmerksamkeit, die man beim Beginne des Versuchs dem Apparate schenken muss, der Reinigung des Gefässes oder der Belästigung durch das entwickelte Gas, manche Unbequemlichkeiten, deren man sich, insofern sie bei alljährlich wiederkehrenden Vorlesungsversuchen nicht zu geringfügig erscheinen, leicht auf folgende Weise entledigen kann: An eine kleine tubulirte Retorte mit nicht zu engem Halse löthet man vor der Lampe ein Glasrohr von gleicher Stärke, das auf dem Querschnitte dieselbe Glasfarbe wie der des Retortenhalses zeigt, zuverlässig an. Dieses Rohr erhält eine für die pneumatische Wanne passende Länge, und wird unten stark bogenförmig, und ohne eingeknickt zu werden, aufgebogen. In die Biegung giesst man etwas Wasser, wirft ein linsengrosses Phosphorstück hinein und spühlt dieses mittels des Wassers bis oben in den Retortenhals. Auf gleiche Weise bringt man ein zweites Phosphorstückchen in die Mitte des Glasrohres, und ein drittes dicht über die Biegung, worauf man diese mit Wasser füllt und den Apparat sogleich so in

einem Halter festklemmt, wie er nachher beim Versuche stehen soll. Ein in den Tubulus passender Kork wird mit einem starken, mit Fett bestrichenen Eisendrahte, der oben in ein Oehr umgebogen ist, durchstossen, und dann unterhalb des Korks in einen kleinen Hacken gekrümmt, an den man in einem engen Glasröhrchen eine genügende Menge Phosphor unter Wasser anschmilzt. Nachdem der Phosphor erkaltet und die Retorte zur Hälfte mit Kalilauge gefüllt ist, schliesst man den Tubulus mit diesem Korke so, dass der Phosphor weit über dem Spiegel der Kahlauge zu stehen kommt. In dieser Weise richtet man den Apparat einen Tag vor dem Versuche ein, während welcher Zeit der Sauerstoff der Luft im Apparate, und der durch das Wasser, welches die Biegung unten verschliesst, nachdringenden Luft vollkommen verzehrt ist. Vor Beginn des Versuchs erhitzt man eine Stelle des Rohrs unterhalb eines Phosphorstückchens, bis dieser schmilzt und man sich überzeugt, dass dabei keine Oxydation desselben mehr statt findet. Mit Hülfe des Drahtes, der den Phosphor in der Retorte trägt, schiebt man diesen in die Kalilauge und erhitzt, worauf sich das Gas in wenigen Minuten entwickelt. Man kann diesen Apparat daher zu jeder beliebigen Zeit während der Vorlesung ohne weiter nöthige Aufmerksamkeit in Gang bringen. K.

Analyse des Themsewassers, v. G. Fs. Clark. Das Wasser wurde am 16. Dec. 1847 aus der Mitte der Themse, zwei Stunden nach der Fluth, in der Nähe von Twickenham, d. h. an einem Orte aufgenommen, woselbst es noch nicht durch durch die Londoner Fleete verunreinigt ist. Dieser Ort liegt 14 engl. Meilen von London Bridge. Die Temp. des Wassers war 9,5 C., während die Luft 13° hatte, Spec. Gew. = 1,0005. Es enthält ausser der an Kalk gebundenen Kohlensäure 0,00983 Gewichtsprocente, oder in 100 Litern 513,44 Cub.-Cent. Kohlensäure. Eine directe Bestimmung der festen Bestandtheile ergab deren 32,1285 in 100 Litern.

	In 100 Litern.	In 1 Gallon.
Schwefelsaures Kali	0,9542	0,66794
Schwefelsaures Natron	2,8573	2,00011
Schwefelsaurer Kalk	0,6439	0,45073
Chlorcalcium	2,5003	1,75021
Kohlensaurer Kalk	18,2278	12,25946
Kohlensaure Talkerde	1,4673	1,02711
Kieselsäure	0,3902	0,27314
Phosphorsäure	Spuren	Spuren
Thonerde	Spuren	Spuren
Kohlensaures Eisenoxyd	Spuren	Spuren
Lösliche organische Materie	3,2648	2,28536
Unlösliche organ. Materie	1,7069	1,19483
	32,0127	22,42880

Der Kesselstein, der sich beim Kochen des Themsewassers bildet, muss, wie diese Analyse des Wassers zeigt, fast blos kohlensaurer Kalk sein. (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. of London. Vol. I. No. II. p.* 155—159.)

Conservation animalischer u. vegetabilischer Stoffe, v. Hoskey. Durch Neutralisiren von Holzessig mit Ammoniak erhaltenes essigs. Ammoniak und Kochsalz werden in ausgekochtem und durch Kohle filtrirtem Salzwasser aufgelöst und diese Lösung über die Stoffe gegossen oder hineingepresst. Zu längerer Dauer packt man die aufzubewahrenden Stoffe direct oder in Leinwand eingeschlagen in Kohlenpulver, das mit jener Salzlösung angefeuchtet ist. (*Arch. d. Pharm.* 2. R. *Bd. LV. S.* 80.)

Pharmacie.

Ueber den Saffranbau in Oesterreich, von AD. SENONER.

Der in Niederösterreich gebaute Saffran ist der beste in ganz Europa. Am meisten produciren die Gegenden um Ravelsbach, Meissau, Eppendorf, Kirchberg und Wagram, dann die um Tullnerfeld, Lösdorf, Mölk u. s. w. Die Production aller dieser Orte deckt indessen noch nicht einmal den Bedarf des Inlandes, denn es wird noch viel Saffran nach Oesterreich eingeführt. Ueber den in Oesterreich üblichen Saffranbau hat Jos. BENED. MACK, Verwalter der gräflich Tann'chen Herrschaft zu Meissau, vor 60 Jahren der Regierung eine Schrift vorgelegt. 1797 hat der Pfarrer PELTRAK von Ravelsbach „einen praktischen Unterricht, den niederösterreichischen Saffran zu bauen", herausgegeben; dieses Buch ist seit der Zeit selten geworden, weshalb der Verf. den in Folgendem gegebenen und mit neuen Erfahrungen bereicherten Auszug aus dieser Schrift veröffentlicht.

Die meisten Saffrangärten in Niederösterreich haben einen lehmigen Untergrund, der 1 Fuss hoch mit Dammerde bedeckt ist. Weizenboden eignet sich zum Saffranbaue am besten, und der Saffranertrag übersteigt an Werth den des Weizens um das Dreifache. Die Saffranfelder müssen sonnig, nach Süden offen und gegen die Nordwinde geschützt liegen. Nähe von Wald, den Winden ausgesetzte Anhöhen, und Abhänge, die vom Regengusse sehr ergriffen werden, eignen sich nicht zum Saffranbaue. Am besten sind die für Weinbau günstigen Gegenden, die gegen Norden von einem Gebirge geschützt sind. Der Saffran verträgt mehr Kälte als der Weinstock. Die Saffranzwiebeln, die nur 6 Zoll mit lockerer Erde bedeckt sind, durchwintern bei einer Kälte von — 10°, ohne zu erfrieren, sie gehen nur, wenn die Erde nicht mit Schnee bedeckt ist, bei anhaltender Kälte verloren. In Gegenden, wo oft Nebel lagern, wie in mässig breiten Flussthälern, gedeiht der Saffran sehr gut. Die Blüthezeit des Saffrans hört in Oesterreich Ende September — Anfang October gewöhnlich, mitunter erst zu Anfang November auf.

Die Saffranfelder werden im Allgemeinen nach drei Methoden behandelt. Die erste ist die nach Art der Gartenbeete. Im Herbste wird das Feld 9 – 10 Zoll tief mit der Grabschaufel umgegraben, dann bis zum Frühling hin mit Dünger versehen, der mit der Haue 4—5 Zoll tief möglichst gleichmässig ausgebreitet wird, und bis Juni oder Juli in Ruhe gelassen. Nun haut man den Boden zur Auflockerung und Vertilgung des Unkrauts von Neuem um. Drei bis vier Tage vor dem Einlegen der Zwiebel, nämlich zwischen dem 24. August und 8. September, putzt man das Feld mit Harke und Rechen, so dass dasselbe das Ansehen eines Gartenbeetes hat.

Nach der zweiten Methode pflügt man das Feld nach der Getreideernte im Herbste etwas tiefer und enger als beim Getreidebau. Im nächsten Frühjahre pflügt man Dünger, etwas seichter als beim

Getreidebau ein. Zwischen Pfingsten und Jakobi wird das Land nochmals umgeackert und dann gut geeggt. Man macht die Erde überhaupt möglichst fein und ebnet das Feld 3—4 Tage vor dem Einlegen der Zwiebel mit dem Rechen.

Nach der dritten Methode wird das Feld sogleich, nachdem das Getreide, sei es Weizen, Korn oder Hafer, geerntet ist, umgestürzt, um die Stoppeln einzuackern. Die Erdschollen hinter dem Pfluge werden sogleich zerschlagen. Nach dem Pflügen wird geeggt und noch in demselben Herbste legt man die Zwiebel zugleich mit dem Dünger, nachdem die Erde 3—4 Tage zuvor geputzt wurde, so ein, dass der Dünger bedeckt und die Zwiebel davon nicht berührt wird.

Die erste Methode ist die gewöhnlichste, die zweite eignet sich nur für grössere Felderwirthschaft, die dritte fordert den besten kleinsten Dünger (Schafmist), ist wohlfeiler und liefert um ein ganzes Jahr früher Saffran. Die Saffranzwiebeln nennt man in Oesterreich Kiele, sie haben die Grösse einer italienischen Nuss und sind in 10—12 weiche bastartige, zimmtbraune Häutchen, die sich oben um den Keim in haardünne Fäden enden, Bollen genannt, in der Weise eingehüllt, dass nur etwa drei Häute von unten bis oben reichen, die übrigen unteren aber stufenweise abnehmend kürzer und feiner werden. Die Vermehrung des Saffrans geschieht nur durch diese Kiele, denn man kennt noch kein Beispiel, wo die Blüthe zum Samen gediehen wäre. Eine jede Zwiebel bringt binnen einem halben Jahre, vom Ende Herbst bis Ende des Frühlings, 1—4 junge Kiele, während der Mutterkiel zu Grunde geht. Man findet dann nichts weiter davon, als einige gröbere schwarze Häute des Bollens und eine harte eingeschrumpfte Masse, das „Plattel", auf dem die jungen Kiele gleichsam sitzen. Man reinigt die zu legenden jungen Kiele von diesen Ueberresten und sondert alle schadhaften ab, worauf sie an trocknen luftigen Orten, 3—4 Zoll hoch aufgeschichtet, aufbewahrt werden.

Zur Bauzeit des Wintergetreides werden die Saffrankiele von zwei Arbeitern gelegt, wovon der eine mit einer Haue 8 Zoll tiefe Furchen macht, und der andere die Kiele, die sich in einer Futterschwinge oder strohenen Backschüssel befinden, 3 Zoll weit von einander, 6 Zoll tief in die Furche legt und so in die Erde drückt, dass sie zur Hälfte darin stecken. Die Kiele müssen auch in die Quere der Furchen 3 Zoll weit auseinander liegen, und auf einer 2 Zoll tief noch lockeren Erde ruhen, worauf sie von einer 6 Zoll hohen lockeren Erdschicht bedeckt werden. Die Felder werden mit einem kleinen Graben umzogen, damit übermässiger Regen abläuft und durch eine Umzäunung vor den Eindringen von Thieren geschützt. Bei der Entwickelung der Pflanze treten aus den oberen Theilen und Seiten der Kiele weisse knospenartige Keime, „Zapfen", hervor, die sich in weissgelbe Röhrchen verlängern und binnen 4 Wochen aus der Erde treten. Zu gleicher Zeit treiben die Kiele nach unten zarte weisse, 5 Zoll lange Wurzelfasern. Ein Kiel treibt oft 20 Keime (Zwiebelbrut), wovon aber die meisten aus Mangel an Saft wieder einschrum-

pfen und am Kiele nur einen braunen Fleck hinterlassen. Am kräftigsten vegetirt der oben aus der Mitte des Kiels hervortretende Hauptkeim. Kleine schwache Kiele treiben meist nur einen solchen Hauptkeim, und auch nur eine, 3—4 Blätter und keine Blume enthaltende Röhre. Ist der Kiel von mittlerer Grösse, so treibt er oben 3—4 kräftige Nebenkeime, deren jeder 7—8 grüne Blätter und eine Blume trägt; die Seitenkeime schrumpfen gewöhnlich ein. Ist aber der Kiel sehr gross, so treibt er oben und seitwärts dicke Keime, giebt 6—7 Röhrchen, von denen aber die meisten schwach und ohne Blume sind. Es ergiebt sich hieraus, dass die erste Saffranernte, wo kaum der dritte Kiel Blumen treibt, nur gering ausfällt, reichlicher fällt die des zweiten Jahres und auch noch die des dritten aus. Nur wenn im ersten Herbste Regen und Sonnenschein oft wechseln, kann auch die erste Ernte günstig ausfallen.

Die Blumen kommen früher als die Blätter zum Vorschein, und werden am besten Morgens früh, wenn sie noch geschlossen sind, gesammelt. Man fasst sie bei dem oft noch in der Erde steckenden Röhrchen mit Daumen, Mittel- und Zeigefinger und drückt dann um ein Geringes senkrecht in die Erde, wodurch das Röhrchen abspringt, ohne dass die Zwiebeln in der Erde bewegt werden, wobei die Blume in der hohlen Hand bleibt. Die Flor dauert 2—3 Wochen, zuweilen auch nur wenige Tage. Die gesammelten Blumen werden in kühlen Kammern auf Tüchern, Matten etc. ausgestreut, bis man Zeit hat, die Narben auszupflücken. Das Auspflücken der dreitheiligen Narbe, das *Saffranlösen*, geschieht nach der Blumenlese. Die Löser müssen danach streben, dass die drei Narbentheile, die *Zünglein*, zusammenbleiben, und dass von den gelben Griffeltheilen nichts daran haften bleibt. Man fasst die Narben an ihren äussersten Enden mit dem Daumen und Zeigefinger der rechten Hand zusammen und dreht seitwärts, damit sie zwischen den Blumenblättern zugleich herausschlüpfen, worauf man an der Stelle, wo sie sich zu trennen anfangen, den Griffel mit der linken Hand, welche die Blumen hält, abkneipt. Die Blumen müssen innerhalb 3—4 Tagen aufgelöst sein, da sie sich, auch wenn sie trocken geerntet und an einem kühlen Orte aufbewahrt sind, nicht wohl länger halten.

Am folgenden Tage dörrt man den auf einem Haarsiebe ausgestreuten Saffran über gelindem Kohlenfeuer möglichst langsam, worauf er, ohne gedrückt zu werden, in verschliessbare Gefässe gebracht und so lange in Ruhe gelassen wird, bis er Feuchtigkeit genug angezogen hat, um nicht beim Drucke zu zerbrechen. Nach diesem Verfahren erhält man den preiswürdigsten flaumigen Saffran von schöner Farbe.

Der reife Saffran wird am 28. October, am Simoni-Markte, nach Krems gebracht, woselbst er, soweit man einen Durchschnittspreis bestimmen kann, zu 25 Fl. österr. à Pfd. verkauft wird.

Vor 1776 wurde jedes Pfund Saffran vom Magistrate zu *Krems* gewogen, und davon ein Loth als Wagegebühr behalten. Von diesem Jahre an wurde die Gebühr auf 2 Pfennige à Pfund herabgesetzt und

1779 diese Abgabe ganz aufgehoben. Noch jetzt wird der Saffran von allen Gegenden Oesterreichs nach Krems gebracht, woselbst er meist von Oberösterreichischen und Nürnberger Droguisten aufgekauft wird. Wer den Saffran zu Hause an Zwischenhändler verkaufen will, was zur Zeit jener Abgabe häufiger geschah, macht dieses dadurch bemerklich, dass er Saffranblumenblätter vor die Thür streut.

Nach der Saffranernte im ersten Jahre lässt man die grünen Blätter den Herbst und Winter hindurch, ohne sie zu bedecken, bis zum Frühjahre fortwachsen. Die Blätter (Saffrangras, Seger) sind 9—10 Zoll lang, sehr schmal, am Rande eingerollt, schnittlauchähnlich. Im April bis Anfang Juni welken sie und werden an den Spitzen 3 Zoll lang gelblich, worauf man sie abmäht und als Viehfutter verwendet. Im Juli wird die Erde zur Vertilgung des Unkrautes bis zur Tiefe der Saffrankiele umgehauen, später wird dieses, wo nöthig, blos ausgejätet.

Das Knöllchen, das sich beim ersten Triebe an den Mutterkiel ansetzt, und schon ein Röhrchen mit oder ohne Blume im Herbste des zweiten Jahres gebracht, schwillt während der übrigen Zeit des Herbstes bis zum Frühlinge immer stärker auf und stellt gegen Pfingsten einen neuen vollkommenen Kiel, der Kindel oder Setzling heisst, dar. So lange diese klein sind, empfangen sie ihre Nahrung aus dem Mutterkiele, den sie ganz aufsaugen, so dass nur das Plattel davon übrig bleibt. Die Form der Blätter ist sehr geeignet, die Feuchtigkeit zu halten und der Pflanze von oben zuzuführen. Wenn die Witterung im Frühjahre sehr trocken ist, so gehen die Setzlinge leicht zu Grunde, bei häufigem Wechsel von Sonnenschein, Regen und lauen Nebeln wachsen aus den grossen Kielen mehrere kleine, und aus diesen weit grössere. Der unterste Theil der durchsichtigen Einhüllungshäutchen und ihrer vormaligen grünen Blätter, die nicht mehr zum lebenden Theile der Zwiebel gehören, bilden bei vollkommener Ausbildung der Setzlinge deren besondere Oberhäute. Wenn die neuen Kiele im zweiten Jahre in der Erde bleiben, was meistens der Fall ist, so treiben sie bald eigne Wurzelfasern, und im zweiten Herbste liegen 2—3mal so viel ausgewachsene und neue Saffranzwiebeln, von denen jede 2—3 Blumen tragen kann, im Garten, als man gelegt hat, woraus denn der Unterschied in der Saffranernte des ersten und zweiten Jahres erhellet. Wenn im ersten Jahre nur der dritte Theil der eingelegten Kiele Blumen getragen hat, so betrüge im zweiten Jahre die Ernte schon das Dreifache, weil jetzt alle Kiele tragen; es sind jetzt aber auch der Kiele dreimal so viele geworden, und jeder Kiel treibt 2—3 Blumen, weshalb denn auf demselben Platze, wo man im ersten Jahre ein Loth Saffran einerntete, im zweiten oft gegen ein Pfund gewonnen wird.

Wenn man die Blumenzwiebel noch zum dritten Blumentriebe in der Erde lassen will, so ist dabei weiter nichts zu thun, als was bei dem Betriebe für das zweite Jahr angegeben wurde. Die Kiele und Blumen vervielfältigen sich nun aber nicht mehr, und auch bei einem vierten findet man keine Vermehrung der Ernte, was vielleicht

darin liegt, dass bei der Weite von 3 Zoll die Zwiebeln für eine drei- und vierjährige Vermehrung zu enge liegen. Uebrigens zeigten sich Zwiebeln, die nach 5, 6 bis 8 Jahren aus der Erde genommen wurden, nachdem sie jährlich Blumen getragen hatten, eben so gut erhalten, wie die, welche nur ein paar Jahre in der Erde lagen.

Zu Pfingsten ist die passendste Zeit, die Zwiebeln, die 2, 3, 4 Jahre lang Safran geliefert haben, aufzunehmen, weil die im Herbste angesetzten Knöllchen jetzt zu vollkommenen Kielen ausgebildet, die Blätter im Absterben begriffen oder bereits abgemäht und die Zwiebeln ganz eingezogen sind. Dieses Ausnehmen geschieht durch zwei Arbeiter, wovon der eine die Erde bis auf die Kiellage wegräumt, der zweite mit der Haue unter die Kiele gräbt, worauf er die Zwiebeln sammt der Erde fasst, und auf denselben Platz niederwirft, um sie von der Erde zu befreien, worauf sie von Kindern aufgelesen und von der Erde weiter gereinigt werden.

Die Benutzung des Bodens zum Saffranbaue in Niederösterreich geschieht in der Weise, dass man ein Feld nach und nach in mehrere Saffrangärten, die mit A, B, C bezeichnet sein mögen, verwandelt. Die erste Abtheilung A belegt man nun im ersten Jahre mit Saffranzwiebeln, im zweiten Jahre belegt man gleich daneben die zweite Abtheilung B. Im dritten Jahre werden die Zwiebeln von A ausgenommen und auf die an B gränzende Abtheilung C gesetzt, so dass man wieder zwei Abtheilungen B C neben einander im ersten und zweiten Triebe hat. Der Zaun von A wird abgerissen und C damit umzäunt, und so rückt man auf dem Felde fort. Im Herbste wird die Abtheilung, auf welcher die Kiele zu Pfingsten ausgegraben werden, mit Weizen bestellt, der auf dem Saffranfelde gut gedeiht. Ist man nach 8 Jahren ans Ende des Feldes gekommen, so fängt man bei A oder auf einem anderen Joch Acker wieder an. Zuweilen schiessen auf 200 Quadratklaftern so viele Blumen auf, dass sie von 24 Arbeitern nicht in einem Tage gesammelt werden können, während man in anderen Jahren, wenn nämlich die Saffranerte 3—4 Wochen dauert, viel weniger Arbeiter braucht.

Die Kosten für den Anbau eines Achteljoches von 200 Quadratklaftern auf 3 Jahre, d. h. die Kosten für Saffrankiele (28 Metzen), Dünger, Arbeitslohn etc. berechnen sich auf 60—80 Fl. Der Ertrag an Saffran und Kielen zusammengenommen beläuft sich während dieser Zeit auf 120—160 Fl.

Es sind in Oesterreich drei Krankheiten des Saffrans bekannt. Die erste seltnere besteht in einer Fäulniss, welche, ohne an der äussersten Haut sichtbar zu sein, den Körper des Kiels zerstört und nach und nach in Eiterung versetzt.

Eine zweite Krankheit erzeugt einen rübenförmigen Auswuchs (*Rhizoctonia crocorum Dec.*), der sich meist unten ansetzt, der Zwiebel die Nahrung entzieht, und endlich die Zwiebel selbst zu Grunde richtet. Diese Krankheit ist ebenfalls nicht häufig und kann beim Kiellösen beseitigt werden. Die dritte Krankheit ist der T o d. Es

bildet sich ein wolliger, trüffelähnlicher Schwamm von der Grösse einer Haselnuss, aus mehreren abgesonderten Knollen bestehend, aus, die sich zum Theil dem Kiele anlegen, zum Theil 1—3 Zoll davon entfernt stehen, aber nie auf die Erdoberfläche treten. Von diesen Knollen laufen häufig veilchenfarbige Fäden von einem zum anderen, sie umschlingen aber auch die Saffrankiele, dringen in sie ein und tödten sie. Von einer so umstrickten Zwiebel breitet sich die Krankheit kreisförmig und schnell auf die umliegenden Kiele und tödtet einen nach dem anderen. Eine einzige solche Zwiebel, oder eine Schaufel voll solcher Erde, kann in einem gesunden Garten gleiches Unheil anrichten. Man nennt diese Krankheit in Niederösterreich auch wohl Brand, Ausstand. Man erkennt sie an den kahlen runden Plätzen, die sich in dem Saffrangarten bilden, in der Zwiebel selbst sieht man schwarze Löcher, wie wenn sie mit Kienruss bestäubt oder ausgebrannt wären. Man soll nach Duhamel um die kranken Zwiebeln herum einen fusstiefen Graben ziehen und die ausgegrabene Erde auf dem verpesteten Platze anhäufen. Das sicherste Mittel besteht darin, dass man nach der Aushebungszeit der Saffranzwiebel den Garten, sei er in der zweiten oder dritten Flor, an einen weit davon entfernten Ort verlegt.

Man hat verschiedene Versuche gemacht, die Krankheit durch Mischung verschiedener Erden mit Kalk, Asche, Gyps, Mergel etc. zu beseitigen. Man muss beim Lösen der Kiele alle schadhaften Zwiebeln sorgfältig auslesen und einen solchen verpesteten Grund nicht wieder, oder doch erst nach sehr langer Zeit wieder bebauen. (*Buchn. Rep. 2. R. Bd. XLIX. S.* 321—341.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld** in Leipzig.




20. September 1848. № 42.

Redaction: Dr. W. Knop.

Chemie.

Ueber die Salze der c-Phosphorsäure mit Manganoxydul, von W. Heintz.

Heintz hat die folgenden phosphorsauren Manganoxydulsalze dargestellt und analysirt:

$$MnO, 2\ HO + PO_5 + 2\ HO$$
$$(2\ MnO + HO) + PO_5 + HO + 5\ HO$$
$$3\ MnO + PO_5 + 3\ HO + 4\ HO.$$

Saures phosphorsaures Manganoxydul, $MnO, 2\ HO + PO_5 + 2\ HO$, bildet sich, 1) wenn man den Niederschlag, den gewöhnlich phosphorsaures Natron in der Lösung von Manganoxydulsalzen erzeugt, in Phosphorsäure löst und diese Flüssigkeit verdunsten lässt, oder 2) wenn man überschüssiges frischgefälltes Salz $3\ MnO + PO_5$ mit Phosphorsäure kocht, bis zum Syrup abdampft und zur Krystallisation befördert.

Man erhält auf solche Weise kleine prismatische, vielfach verwachsene Krystalle, die sich in Wasser leicht auflösen. Weingeist, namentlich kochender, löst das trockne Salz nicht, entzieht demselben, vorzugsweise bei Siedehitze, Phosphorsäure, und verwandelt es dadurch in das Salz, welches auf 1 At. Säure 2 At. Manganoxydul enthält. Die wässrige Lösung wird durch Weingeist gefällt, doch ist der Niederschlag nicht mehr dasselbe Salz; es wird auch hierbei dem Salze Phosphorsäure durch den Weingeist entzogen.

Vor dem Löthrohre auf der Kohle behandelt, schmilzt es im Oxydationsfeuer leicht, unter Entweichen von Phosphorsäure u. Phosphor in leuchtenden Blasen, zu einer schwarzen Perle, die, in eine dünne Platte ausgebreitet, violett durchsichtig ist. Im Reductionsfeuer wird die Perle endlich weiss und undurchsichtig. Diese Perle erhält im Oxydationsfeuer die schwarze Farbe wieder. Das Salz verliert durch Erhitzen auf 110—120° zwei Atome Krystallwasser, und beim Glühen noch zwei Atome basisches Wasser; die übrigen Verhältnisse der Bestandtheile sind:

	Nach 1) dargestellt.		Nach 2) dargestellt.			
HO (Kryst. W.)	13,19	13,24	13,38	12,60	2	12,60
HO (bas.)	13,24	12,77	13,04	12,60	2	12,60
MnO	25,32	24,60	24,83	24,88	1	24,88
PO_5	48,98	49,17	49,37	49,92	1	49,92
	100,73	99,78	100,62	100,00		100,00.

Halbphosphorsaures Manganoxydul $(2\ MnO + HO) + PO_5 + 6\ HO$, bildet sich, wenn man die Lösung des schwefelsauren Manganoxyduls mit Essigsäure, langsamer, wenn man sie mit Salzsäure oder Phosphorsäure ansäuert und nun c-phosphorsaures Natron dazu setzt, bis der Niederschlag bleibend wird. Es darf nicht alles Mangan ausgefällt werden. Der Niederschlag wird nach einiger Zeit krystallinisch, die Krystalle sind weiss, körnig; grössere spielen ins Rothe. Dieses Salz bleibt ferner als unlöslicher, nach einiger Zeit krystallinisch werdender Rückstand, wenn etwas überschüssiges Salz $3\ MnO + PO_5$ mit Phosphorsäure gekocht und die hierbei entstehende Lösung von MnO, 2 HO + PO_5 entfernt wird. Die Krystalle lösen sich nicht leicht in Essigsäure, leicht in starken Mineralsäuren, schwer in Wasser und nicht in Weingeist. Dieses Salz schmilzt vor dem Löthrohre schwerer als das vorhergehende und folgende, zeigt übrigens dabei im Wesentlichen dieselben Reactionen. Die Analysen zeigten, dass 5 Atome Krystallwasser bei 100—120°, ein ferneres Atom erst bei 200° und 1 Atom basisches Wasser beim Glühen ausgetrieben wurden, so dass die Formel dieses Salzes vielleicht besser $2\ MnO, HO + PO_5 + HO + 5\ HO$ zu schreiben ist, und gaben:

HO (bei 100°)	22,02	22,09	23,30	5	21,90
HO (bei 200°)	4,23	8,97	7,87	1	4,38
HO (bas.)	4,57			1	4,38
MnO	—	34,43	34,58	2	34,61
PO_5	—	34,86	34,61	1	34,73
		100,35	100,36		100,00.

Drittelphosphorsaures Manganoxydul, $3\ MnO + PO_5 + 7\ HO$, fällt als weisser in Wasser wenig löslicher Niederschlag nieder, wenn die Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit überschüssigem c-phosphorsaurem Natron gefällt wird.

Lockeres, unter dem Mikroskope unkrystallinisches Pulver, in

Weingeist unlöslich, in Essigsäure ziemlich leicht, in starken Säuren leicht löslich. Löthrohrverhalten dem der beiden vorigen ähnlich.

Dieses Salz ist von Berzelius für 2 MnO + PO_5 gehalten, die übrigens von ihm angegebenen Eigenschaften haben sich bestätigt gefunden. Es geht bei Behandlung mit Ammoniak in das von Otto beschriebene Doppelsalz NH_4 O, 2 MnO + PO_5 + 2 HO über und verliert bei 110—120° 4 Atome, und erst beim Glühen noch fernere 3 At. Wasser. Die Formel ist daher vielleicht 3 MnO + PO_5 + 3 HO + 4 HO. Analyse:

HO (bei 120°)	15,95	15,85	—	4	14,94
HO(beimGlühen)	11,15	11,10	11,39	3	11,20
MnO	43,66	—	43,91	3	44,26
PO_5	29,82	—	29,32	1	29,90
	100,58				100,00.

Phosphorsaures Manganoxydul-Ammoniak, NH_4 O, 2 MnO + PO_5 + 2 HO, hat der Verf. im Wesentlichen nach Otto's Verfahren, aber ohne zu erhitzen, durch Eintröpfeln von c-phosphorsaurem Natron in eine salmiakhaltige, schwach ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit den von Otto angegebenen Eigenschaften erhalten. Es verlor bei 110—120° nur hygroskopisches Wasser. Der Analyse ist die von Otto beigefügt:

	Heintz.	Otto.
NH_4 O + 2 HO	24,51	23,30
2 MnO	38,35	37,84
PO_5	38,37	37,86
	100,23	100,00.

Wird die Lösung des schwefelsauren Manganoxyduls unvollständig mit c-phosphorsaurem Natron gefällt, so nimmt sie saure Reaction an, der Niederschlag besteht wenigstens zum Theil aus drittelsaurem Salz. (*Poggend. Ann. Bd. LXXIV, S.* 449—460.)

Untersuchung über das Blut, von Roucher u. Coulier.

Die Verff. ziehen aus ihren Versuchen die folgenden Schlüsse: 1) Die Wirkung einer im Blute löslichen Substanz, namentlich die eines Salzes, auf die Blutkörperchen besteht einerseits in physikalischen Effecten, indem dergleichen Substanzen die auflösende Kraft der Blutflüssigkeit zum Sauerstoffe schwächen, so dass er leichter an die Blutkörperchen tritt, oder, wie es z. B. beim Zucker der Fall ist, die Berührung der Blutkörperchen unter einander und das Zusammenhaften derselben verhüten, andererseits aber auch bei manchen in chemischen Effecten, welche indessen manchen Substanzen, wie dem Zucker, abgehen. 2) Die Blutkörperchen zergehen nicht durch aufgehobene Berührung mit dem Sauerstoffe; die ersten Bedingungen ihrer Zerstörung liegen in dem Zusammenhaften der Blutkörperchen, das sogleich eintritt, wenn sie nicht mehr durch Be-

wegung oder geeignete Materien, wie z. B. Zucker, auseinander gehalten werden.

Wenn man aus den Venen frisch entlassenes Blut mit verschiedenen Substanzen, deren Wirkung unten beschrieben ist, mischt, so nehmen die Blutkörperchen ebenso eine rothe Farbe an, wie wenn sie mit dem Sauerstoffe in Berührung kommen.

Mischt man vom Fibrin befreites Blut mit schwefelsaurem Natron, so nehmen die Blutkörperchen sogleich eine deutlich rothe Farbe an. Diese Farbe ist nicht vom Luftzutritte abhängig, sie erscheint auch, wenn das Blut sogleich unter einer Oelschicht aufgenommen, entfibrinirt, und mit diesem Salze gemischt wird. Dieselbe Erscheinung wird durch arsensaures Natron, Zucker, Chlorkalium, Iodkalium und noch andere Stoffe hervorgebracht.

In eine Quantität vom Fibrin befreiten Blutes, das durch eine Oelschicht vor der Luft geschützt war, liess man einen lebhaften Strom luftfreier Kohlensäure eintreten. Nach 24 Stunden war das Blut schwarzbraun. Eine ausgekochte Auflösung von schwefelsaurem Natron ertheilte derselben nur eine weissliche, wenig intense Färbung, die Blutkörperchen waren dabei fast vollständig zerstört.

Bei einem in gleicher Weise mit Wasserstoff angestellten Versuche hatte das Blut nach 24 Stunden eine dunkel venös rothe Farbe, die indessen weniger schwarz war als bei dem vorigen Versuche. Durch Zusatz von schwefelsaurem Natron klärte sich die Lösung zwar, doch erhielt sie dadurch keine Färbung, die der des arteriellen Blutes ähnlich war. Der Versuch fiel bei dreimaliger Wiederholung ebenso aus, die Blutkörperchen hatten sich erhalten und nahmen an der Luft ihre Färbung wieder an.

Die Erklärung dieses Verhaltens ist folgende: Die venöse Lymphe enthält Sauerstoff, der von den Blutkörperchen aus dem Grunde nicht absorbirt werden kann, weil sie die auflösende Kraft der Lymphe nicht zu überwinden vermögen. Dieser Zustand wird durch ein Salz, das man in der Flüssigkeit auflöst, aufgehoben, indem dasselbe jene auflösende Kraft gewissermaassen neutralisirt und daher den Sauerstoff aus derselben ebenso austreibt, wie es beim Athmen durch den stets von Neuem aufgenommenen Sauerstoff der Fall ist, worauf sich derselbe auf die Blutkügelchen wirft. Hat man aber das Blut mit Wasserstoff behandelt, so versteht es sich von selbst, dass die Blutkörperchen blos die Färbung zeigen können, die sie durch den Einfluss des schwefelsauren Natrons erhalten haben, während die Färbung in dem ersteren Versuche durch complexe Einflüsse bedingt ist.

Wenn dieses sich so verhält, so sieht man, welche Rolle die Lymphe bei der Hämatose spielt, und es bleibt noch übrig, zu ermitteln, ob diese bestimmt begränzte Phase der Function einem ihrer Bestandtheile besonders zukomme.

Was nun die erhaltende Wirkung des schwefelsauren Natrons auf das Blut anbetrifft, so ist es die Frage, ob sie nicht lediglich in der Wirkung dieses Salzes auf die Lymphe begründet liegt. Man

muss daher untersuchen, ob die Erhaltung der Blutkörperchen ihre Oxydation nothwendig voraussetzt.

Da nun im lebenden Zustande sowohl die arteriellen als die venösen Blutkörperchen vollkommen gesund sein müssen, so kann der arterielle Zustand nicht der einzig nothwendige sein, um die Blutkörperchen zu erhalten. Der Einfluss der Lebensthätigkeit hat in diesem Sinne auch nichts mit der Erhaltung der Blutkörperchen zu thun, weil 24 Stunden lang mit Wasserstoff behandelte und daher so sehr als möglich venöse Blutörperchen in der vom Sauerstoff ganz befreiten Lymphe sich wohl erhielten, und nachher, wenn die Luft wieder hinzutrat, sich wieder rötheten, namentlich bei Gegenwart von schwefelsaurem Natron, unter dem Mikroskope ganz erhalten erschienen und, auf ein Filter gebracht, Anfangs eine ganz klare Flüssigkeit hindurch gehen liessen.

Venöses, am Luftzutritte vom Fibrin befreites Blut, das mit seiner dunklen Farbe unter Oel aufbewahrt wurde, hält sich ebenso gut, wie das durch schwefelsaures Natron geröthete.

Die mit schwefelsaurem Natron behandelten Blutkörperchen verändern sich nach einiger Zeit, diese Veränderung rührt aber nicht vom Mangel an Sauerstoff her. Die Blutkörperchen, die schwerer sind wie die Lymphe, setzen sich darin zu Boden, und wenn sie sich dadurch genähert haben, so ballen sie zusammen, färben sich schwarz und lösen sich bald nachher auf.

Hierbei scheinen die Bedingungen des Zergehens der Blutkörperchen in der Berührung und dem Zusammenhaften zu liegen, denn das Resultat ist nicht vom Luftzutritte, wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, abhängig, auch bleibt es sich constant, wenn man eine geringe oder starke Oelschicht über die Flüssigkeit legt. Auch geht dieses aus der gewöhnlichen Erscheinung, die sich beim Filtriren der Blutkörperchen zeigt, hervor, indem diese in der Nähe des Papieres, wo sie durch die Capillarität des Filters zusammengezogen werden, aneinander haften, zergehen und das Filter verstopfen. Bewegt man aber die Masse auf dem Filter, wodurch das Zusammenhaften der Blutkörperchen erschwert wird, so lässt sich die Flüssigkeit davon abfiltriren.

Dieses Zusammenhaften der Blutkörperchen kann man auch dadurch verhüten, dass man Substanzen darin löst, welche die Flüssigkeit verdicken, wie Zucker. Macht man Gemische von fibrinfreiem Blute mit Zuckerlösungen von verschiedenen Concentrationen und vergleicht man diese mit blos mit Wasser gemischtem Blute, so findet man, dass die Zuckerlösung auf drei verschiedene Weisen auf das Blut wirkt: 1) wird die auflösende Kraft der Blutlymphe zum Sauerstoffe durch den gelösten Zucker geringer, so dass sich derselbe auf die Blutkörperchen überträgt; 2) plattet sie die Blutkörperchen ab, oder treibt dieselben durch Endosmose auf, je nachdem die Zuckerlösung mehr oder weniger concentrirt ist als die Lymphe; 3) hält sie die Blutkörperchen von einander durch ihre Consistenz ab, so dass sie nicht an einander haften können,

weshalb sie sich denn auch auf diese Weise erhalten. Hiernach erscheint auch ferner die mechanische Wirkung des Herzes, indem sie die Blutkörperchen fortwährend bewegt, denselben Effect mit noch besserem Erfolge zu haben. (*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *Sér. T. XXIII. p.* 377 - 381.)

Vergleichende Untersuchung einiger deutscher und französischer Mineralwässer, von L. Figuier u. L. Mialhe.

Prof. Trousseau ist nach einer von ihm angestellten Vergleichung der Wirkungen mehrerer Mineralwässer, der von Baden, Wiesbaden, Nauheim, Homburg, Kissingen u. Soden, zu der Ansicht gekommen, dass sie ziemlich gleich seien und durch gewisse französische vollkommen ersetzt werden können. In Folge dessen haben die Verff. Analysen mit den so eben genannten Wässern, wiewohl deutsche Chemiker dieselben schon analysirt haben, und mit solchen französischen Wässern angestellt, von denen sie eine jenen ähnliche Zusammensetzung erwarteten; es betrifft dieses die Mineralwässer von Niederbron, Bourbonne und Balaruc. Ausserdem enthält die untenstehende Tabelle, welche sämmtliche von den Verff. gelieferte Resultate aufzählt, auch noch eine Analyse vom Meerwasser, das einige Lieues von Havre aufgenommen wurde. Aus der Vergleichung dieser Analysen schliessen die Verff., dass alle die genannten Mineralwässer sich nur in den Proportionen ihrer Bestandtheile, nicht durch Verschiedenheit der letzteren unterscheiden. Der einzige merkliche Unterschied zwischen den deutschen und französischen Mineralwässern ist der, dass die deutschen eisenreicher, die französischen gypsreicher sind.

Bei mehr specieller Vergleichung findet man, dass die Wässer von Balaruc, Niederbron u. Bourbonne der Art ihrer Bestandtheile nach ganz den Wiesbadner, Nauheimer, Homburger u. Sodner ähnlich sind, denen man auch noch die Kissinger, Badner u. Kreutznacher beifügen kann.

Diesen von den Verfassern angestellten Vergleichungen fügen sie noch die Bemerkung bei, dass man in Frankreich durch Mischungen von Meerwasser (man vergleiche ihre Analyse) oder auch französischen Salzsoolen mit süssen Wässern die deutschen Mineralwässer fast ganz und gar künstlich wird herstellen können.

Die hier besprochenen analytischen Data sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Wasser von:	1 Lt. enthält an Salzen.	Chlornatrium.	Chlormagnesium.	Gyps.	Schwefels. Kalk.	Kohlens. Kalk.	Kohlens. Talkerde.	Bromnatrium.	Brommagnesium.	Chlorkalium.	Kohlens. Eisenoxydul.	Kiesels. Natron.
Havre (Meerwasser)	32,657	25,704	2,905	1,210	0,094	0,132	Spuren	0,103	0,030	—	—	0,017
Nauheim (No. 5.)	31,434	27,333	2,653	0,047	—	1,280	—	—	0,100	—	0,016	0,005
Nauheim (No. 2.)	29,783	33,046	3,760	0,627	—	1,095	—	—	0,090	—	0,121	0,039
Homburg (Kaiserquelle)	18,523	16,021	1,302	0,018	—	1,027	Spuren	—	—	0,027	0,097	0,031
Soden (No. 6, A.)	15,691	14,327	0,311	0,094	—	0,540	0,108	—	—	0,207	0,043	0,061
Homburg (Elisabethquelle)	13,300	10,649	1,187	0,027	—	0,940	0,360	—	—	0,030	0,043	0,064
Soden (No. 6, B.)	12,671	10,898	0,284	0,082	—	0,979	0,098	—	—	0,229	0,037	0,064
Balaruc	9,080	6,802	1,074	0,803	0,053	0,270	0,030	0,003	0,032	—	Spuren	0,013
Wiesbaden (Adlerquelle)	8,225	7,316	0,254	0,098	—	0,450	Spuren	—	0,008	0,043	0,015	0,041
Wiesbaden (Kochbrunnen)	8,100	7,332	0,246	0,085	—	0,180	0,008	—	0,019	0,038	0,009	0,183
Bourbonne (source de la place)	7,546	5,783	0,392	0,899	0,149	0,108	—	0,065	—	—	—	0,120
Bourbonne (source de l'établissement)	7,481	5,771	0,381	0,879	0,129	0,098	—	0,064	—	—	—	0,120
Wiesbaden (Quelle des Hôtel de Cologne)	7,484	6,791	0,280	0,136	—	0,150	Spuren	—	—	0,010	—	Spuren
Niederbron	4,784	3,070	0,288	0,090	—	0,120	Spuren	0,040	0,260	0,260	0,091	Spuren

Inwiefern sich die Möglichkeit ergiebt, in Frankreich durch Gemische die deutschen Mineralwässer künstlich nachzubilden, soll folgende Angabe zeigen, wo die Verhältnisse von Bourbonner Mineralwasser, Meerwasser und süssem Wasser angegeben sind, in welchem man das Homburger und Sodner Wasser nachzubilden hätte.

	Salze in 1 Liter.	Chlornatrium.	Chlormagnium.	Gyps.	Kohlens. Kalk.	Kohlens. Talkerde.	Kiesels. Natron.
Homb. W. liefern:	13,300	10,649	1,187	0,027	0,940	0,360	0,064
Meerwasser 1/3, Bourbonner W. 1/3, Süsses Wasser 1/3	13,400	10,499	1,099	0,703	0,080	—	0,044
Sodner W. No. 6, B.	12,671	10,898	0,284	0,082	0,979	0,098	0,064
Meerwasser 1/4, Bourbonner W. 1/2, Süsses Wasser 1/4	11,937	9,317	0,922	0,752	0,087	—	0,063

(*Journ. de Ph. et de Ch.* 3. *Sér. T. XIII. p.* 401—412.)

Analysen einiger chromsauren Salze, von Steph. Darby.

Zweifach-Chromsäure-Ammoniak, $NH_3 + 2\ CrO_3$, erhalten durch unvollständiges Sättigen der gewöhnlichen schwefelsäurehaltigen Chromsäure mit Ammoniak und Trennen des Salzes vom schwefelsauren Ammoniak durch Krystallisation, verliert beim Erhitzen im Glasröhrchen etwas Ammoniak, welches der Oxydation entgeht, so dass man, wenn auf solche Weise der Wassergehalt bestimmt werden würde, gegen 2 p. c. Verlust erleidet. Die Temperatur, bei welcher die Zersetzung eintritt, ist 200°, es hinterbleibt das von Böttger beschriebene grüne Chromoxyd in Form von Theeblättern. Man fand im lufttrocknen Salze:

NH_3	13,14	14,4	1	—	17,0	14,4
CrO_3	84,96	85,2	2	—	100,6	85,5.
	98,10	99,6			117,6	99,9.

Als das Salz für sich erhitzt wurde, fand man 20,9 p. c. Wasser. Beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd wurden 23,0 p. c. Wasser erhalten.

Demnach kann das Salz nicht als ein Ammoniumoxydsalz betrachtet werden. Denn durch Verbrennen des Wasserstoffs von 1 At. Ammoniak werden nach obiger Formel nur 23 p. c. Wasser gebildet, während die Formel eines Ammoniumoxydsalzes $NH_4O, 2\ CrO_3$ 28,6 p. c. erfordert.

Das Salz entwickelt mit kaustischem Kali sogleich Ammoniak, und giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag von Ammoniumplatin-

chlorid, wodurch es sich vom wasserfreien Schwefelsäure-Ammoniak unterscheidet.

Das neutrale chromsaure Ammoniak, NH_4O, CrO_3, nach Kopp fand der Verf. von derselben Zusammensetzung, den Wassergehalt = 47,0 p. c., wie es die Formel verlangt.

Zweifach-Chromsäure-Ammoniak-Quecksilberchlorid, NH_3, 2 CrO_3 + $HgCl$, erhält man durch Auflösen von äquivalenten Mengen Zweifach-Chromsäure-Ammoniak und Quecksilberchlorid und Abdampfen in dunkelrothen Krystallen, die bei der Analyse gaben:

CrO_3	40,4	40,8	39,7	2	=	100,6
NH_3	—	—	—	1	=	17,0
$HgCl$	—	—	—	1	=	135,4
						253,0.

Zweifach-chromsaures Kali-Quecksilberchlorid, KO 2 CrO_3 + $HgCl$, durch Auflösen von äquivalenten Mengen der Componenten in rothen, wasserfreien Krystallen erhalten, hatte dieselbe Zusammensetzung, die Millon dafür angegeben hat. Analyse:

KO	—	1	=	47,2	—
CrO_3	35,5	2	=	100,6	35,5
Cl	12,5	1	=	35,4	12,5
Hg	35,0	1	=	100,0	35,0
				283,2.	

Einfach-chromsaures Kali-Quecksilberchlorid, KO, CrO_3 + 2 $HgCl$. Wenn man eine Lösung von neutralem chromsaurem Kali mit der von Sublimat vermischt, so erhält man einen ziegelrothen Niederschlag, der in dem von Millon beschriebenen basisch chromsaurem Quecksilberoxyd 3 HgO, CrO_3, besteht. Filtrirt man die Flüssigkeit von diesem Niederschlage ab und dampft man ein, so erhält man kleine blassrothe Krystalle, die sich in Wasser leicht mit gelber Farbe lösen. Dasselbe Salz erhält man auch mittels äquivalenter Mengen beider Bestandtheile, oder zweier Aeq. Quecksilberchlorid und eines vom chromsauren Kali, wenn man eine genügende Menge Salzsäure hinzusetzt, um den Niederschlag, der sich beim Zusammenmischen bildet, zu lösen, und krystallisiren lässt. Analyse:

KO	13,3	12,1	1	=	47,2	12,6
CrO_3	13,3	13,4	1	=	50,3	13,4
Hg	—	51,2	2	=	200,0	53,6
Cl	21,3	21,1	2	=	70,8	20,4
					368,3	100,0.

Einfach-chromsaures Kali-Quecksilbercyanid, 2 KO. CrO_3 + 3 $HgCy$. Caillot und Podevin haben für dieses Salz die Formel KO, CrO_3 + 2 $HgCy$ gegeben. Der Verf. findet die vorangestellte Formel nach Rammelsberg bestätigt, er hat es durch Auflösen äquivalenter Mengen von chromsaurem Kali und Quecksil-

bercyanid in hellgelben, blättrigen, in Wasser leicht löslichen Krystallen erhalten. Analyse:

KO	—	—	16,40	2	—	94,4	16,7
CrO_3	17,07	17,60	18,09	2	—	100,6	17,5
Hg	52,47	50,80	50,80	3	—	300,0	52,2
Cy	—	—	—	3	—	78,0	—
						573,0.	

Zweifach - chromsaures Silberoxyd - Quecksilbercyanid, AgO, 2 CrO_3 + 2 Hg Cy. Wenn man zur Lösung des vorigen Salzes so lange salpetersaures Silberoxyd hinzusetzt, als ein Niederschlag entsteht, dann zum Sieden erhitzt, und so viel Salpetersäure hinzusetzt, als zur Auflösung des Niederschlags erforderlich ist, so scheidet sich beim Erkalten ein Salz in nadelförmigen Krystallen aus, das wenig in kaltem, etwas besser in heissem Wasser löslich ist. Dieses Salz enthält weder Kali noch Salpetersäure, es zersetzt sich beim Erhitzen mit conc. Salpetersäure und explodirt bei höherer Temperatur. Analyse:

AgO	25,1	25,5	1	—	116,0	24,7
Cr O_3	21,6	21,6	2	—	100,6	21,3
Hg	—	—	2	—	200,0	—
Cy	—	—	2	—	52,0	—
					468,6.	

Neutrales chromsaures Quecksilberoxydul, Hg_2 O, Cr O_3. Wenn man eine Lösung von neutralem chromsaurem Kali mit der von salpetersaurem Quecksilberoxydul vermischt, so entsteht bekanntlich ein aus 4 At. Quecksilberoxydul und 3 At. Chromsäure bestehendes Salz. Kocht man dieses mit Salpetersäure, so verwandelt es sich in ein krystallinisches Pulver. Setzt man zu dem Salze 2 KO Cr O_3 + 3 Hg Cy salpetersaures Quecksilber (*nitrat of mercury*), oder Sublimat mit etwas Salpetersäure, um den entstandenen Niederschlag eben aufzulösen, indem man bis zum Sieden erhitzt, so fällt ebenfalls ein krystallinisches rothes Pulver nieder. Salzsäure fällt aus der Lösung dieses Salzes in Salpetersäure den ganzen Quecksilbergehalt als Chlorür; Ammoniak und Kali fällen schwarzes Oxydul. Analyse:

Cr O_3	19,2	19,5	19,1	1	—	50,3	19,14
Hg_2 O	—	—	—	1	—	208,0	—
						258,3.	

(*Quarterl. Journ. of the chemical Society of London.* 1848. *Vol. I. No.* 1. *p.* 20—25.)

Ueber das Chloracetamid und Chlorocarbethamid, von Ch. Gerhardt.

Malaguti hat 1845 (s. Centralbl. 1846. S. 133 f.) eine vortreffliche Bearbeitung der Aetherverbindungen veröffentlicht, deren Werth

eine allgemeine Anerkennung gefunden hat. Eine grosse Anzahl von Thatsachen, welche in dieser Abhandlung aufgezählt sind, widerstreiten aber den Ideen GERHARDT's über die Natur der Aequivalente der organischen Substanzen und namentlich den von GERHARDT und LAURENT gemeinschaftlich aufgestellten Principien der organischen Chemie.

Solche Körper, deren Zusammensetzungen, und solche Bildungsweisen, wobei die Vorgänge nach diesen Principien nicht richtig sein können, sind das Chlorocarbethamid, seine Entstehung aus dem Chlorkohlensäureäther und Chlorbernsteinsäureäther, das chlorocarbethaminsaure Ammoniak, die vom Chlorbernsteinsäureäther abgeleiteten Verbindungen als: Chlorbernsteinsäure, Chlorazobernsteinsäure, Chlorosucciiamid und andere mehr.

GERHARDT hat aus diesem Umstande Veranlassung genommen, die Arbeit MALAGUTI's nach seinen Principien zu controliren. Bei Durchsicht der Eigenschaften des Chlorocarbethamids und des Chloracetamids fand sich nun eine so grosse Aehnlichkeit in den Eigenschaften dieser beiden Stoffe, dass ihre Identität sehr wahrscheinlich wurde. Es ist klar, dass sich daran zugleich bedeutende Abänderungen der Formeln anderer Körper anknüpfen und eine genauere Untersuchung dieses Gegenstandes hat ergeben, dass

Chlorocarbethamid und Chloracetamid identisch sind. Beide stellen unter dem Mikroskope rechtwinklige Platten von gleichem Ansehen dar. Als von beiden Körpern eine gleiche Quantität in gleichen Mengen Aether gelöst und zur Krystallisation befördert wurde, erhielt man hinreichend grosse Krystalle, um sie messen zu können. Beide Substanzen lieferten ganz gleichgestaltete gerade Prismen mit rechteckiger Basis, deren vier vertikale Kanten so abgestumpft sind, dass ein sechsseitiges Prisma mit Winkeln von 120° entsteht. Die Basen sind durch gestreifflächige Zuschärfungen ersetzt, die man nicht messen kann. Von den vertikalen Flächen sind zwei mit Streifen versehen, welche den vier Seiten des Rechtecks parallel laufen. Die Krystalle haben die Consistenz des Talks und können mit Leichtigkeit den Vertikalflächen parallel gespalten werden. Die Spaltungsebenen sind perlmutterglänzend.

Ausserdem findet sich bei beiden Substanzen der süsse Geschmack, der Schmelzpunct, die geringe Löslichkeit in kaltem Wasser, grosse Löslichkeit in Weingeist und Aether, der Siedepunct, das Verhalten zu Kalk, Kali und Ammoniak gleich.

Die Formel MALAGUTI's für das Chlorocarbethamid in gewöhnlichen Atomen = C_{10} H_{12} Cl_{14} N_6 O_3, oder in gewöhnlichen Aeq. = C_{10} H_6 Cl_7 N_3 O_3 ist nach GERHARDT's Methode irreducibel und unverträglich mit seinen Ansichten.

Nach den so eben angestellten Betrachtungen muss daraus in GERHARDT's Aeq. werden: C_2 H_2 Cl_3 N O.

Die Formel MALAGUTI's für das chlorocarbethaminsaure Ammoniak C_{10} H_{20} Cl_{14} N_6 O_4, oder in Aequival. C_{10} H_{10} Cl_7 N_3 O_4,

verwandelt sich in die Formel GERHARDT's = $C_2 H_1 Cl_3 NO_2$, d. h. in die des chloressigsauren Ammoniaks.

Auch die Formeln der Chlorbernsteinsäure, die GERHARDT als dreichlorige Metaessigsäure betrachtet, die der Chlorazobernsteinsäure, des Chlorosuccilamids werden wesentliche Abänderungen erfahren müssen. (*Compt. rend. T. XXVII. p.* 116—118.)

Ueber eine Verbindung der schwefligen Säure mit Wasser, von ISID. PIERRE.

Wir haben S. 446 d. Jahrg. eine Arbeit von DÖPPING über ein Hydrat der schwefligen Säure aufgenommen, worin eine Verbindung $SO_2 HO$ beschrieben ist, die bei — 1 bis — 2,6° schmilzt. Daselbst wurde noch einer zweiten Verbindung der Art, die bei — 6 bis — 7° entsteht und bei — 2° schmilzt, Erwähnung gethan und bemerkt, dass das von DE LA RIVE beschriebene Hydrat nicht erhalten werden konnte.

PIERRE, dem die Arbeit DÖPPING's nicht bekannt geworden zu sein scheint, hat ein Hydrat der Formel SO_2 9 HO erhalten. Man leitet schweflige Säure in Wasser, dessen Temperatur ziemlich bei 0° erhalten wird, ohne dass das Leitungsrohr in das Wasser selbst eintaucht, damit man Krystalle von grösserem Volum erhält. Dergleichen Krystalle erhält man ebenso wohl, wenn man eine gesättigte Lösung von schwefliger Säure bei — 1 bis — 2° stehen lässt.

Sie enthalten mehr als 28 p. c. schweflige Säure, während die von DE LA RIVE beschriebene nicht krystallinische Verbindung 20 p. c. enthalten soll.

Bei einer + 4° etwas übersteigenden Temperatur schmelzen diese Krystalle unter Freiwerden von Säure. Wirft man sie in ein auf 25—30° erwärmtes Platinschälchen, so hört man ein Geräusch, wie wenn glühendes Eisen in Wasser eingetaucht wird. Wenn sie vom anhängenden Wasser befreit sind, nehmen sie den Sauerstoff der Luft nicht leicht auf.

Bringt man wasserfreie schweflige Säure mit Wasser von — 10 bis — 12° zusammen, so löst sie nur wenig Wasser auf. Man erhält eine schneeartige Masse, die aus erstarrtem Wasser und der beschriebenen Verbindung zu bestehen scheint. Der Theil der Säure aber, welcher flüssig bleibt, enthält nur wenig Wasser in Auflösung.

Wenn man Wasser und überschüssige schweflige Säure zusammen in ein Glasrohr einschmilzt und dieses einer Temperatur von 10, 12, 15, selbst 25° aussetzt, dann stark schüttelt, so sieht man nach kurzer Zeit der Ruhe immer wieder zwei Schichten, von welchen die obere eine gesättigte Lösung von schwefliger Säure, die untere aber eine schweflige Säure von sehr geringem Wassergehalte ist, selbst wenn man beide Monate lang mit einander in Berührung gelassen hat. Es scheint, dass das Wasser, das man in der schwefligen Säure findet, nur an den Gefässwänden anhängendes ist, denn

die Fläche, wo sich die beiden Flüssigkeiten berühren, ist convex, woraus hervorzugehen scheint, dass das Wasser von der Glaswand mehr angezogen wird als die schweflige Säure. (*Compt. rend. T. XXVII. p.* 21—22.)

Kleine Mittheilungen.

Pflanzenaschen. Nach Schleiden enthielt 1) eine Honduras-Sassaparilla bester Sorte 5,10 p. c.; 2) eine ungewöhnlich dicke Honduras 1,94 p. c.; 3) eine als Caraccas in den Handel gebrachte Honduras 2,36 p. c.; 4) eine Caraccas bester Sorte 5,07 p. c.; 5) eine Tampico 3,92 p. c. Asche. Diese Verschiedenheit ist nach Schleiden zum Theil in der Schwierigkeit, die Wurzel vollständig von Erde zu reinigen, begründet, wie dieses schon öfter in Rede gezogen ist.

Ludwig hat die Asche der mit No. 3. oben bezeichneten Honduras-Sassaparilla untersucht und gefunden:

In Wasser lösliche Bestandtheile		= 54,712.
	Kali	34,932
	Chlorkalium	15,169
	Schwefelsäure	3,262
	Phosphorsaure	1,349.
In Wasser unlösliche Bestandtheile		= 45,288.
	Kalk	13,600
	Eisenoxyd	4,597
	Thonerde	5,108
	Talkerde	4,549
	Manganoxydul	0,305
	Kieselerde	7,956
	Phosphorsäure	9,173
		100,000.

(*Arch. d. Pharm.* 2. *R. Bd. LII. S.* 61—62.)

Ueber die Entwickelung des Sauerstoffgases durch lebende Pflanzen, von Goldmann. Schulz hat vor einigen Jahren angegeben, dass lebende Pflanzen in sehr verdünnten Auflösungen von unorganischen und organischen Säuren, von deren sauren Salzen und von einigen indifferenten organischen Materien, Zucker etc. in kohlensäurefreiem Wasser, Sauerstoff entwickeln, wenn man sie dem directen Sonnenlichte aussetzt. Diese Ansicht ist später von Grisebach und von Grischow widerlegt. Goldmann hat ähnliche Versuche angestellt und findet, dass aus dergleichen Lösungen allerdings Sauerstoff entwickelt wird, wiewohl weniger als aus kohlensäurehaltigem Wasser. Berzelius fügt hinzu: Dieser Gegenstand ist für die Pflanzenphysiologie zu wichtig, als dass er in so ungewissem Zustande bleiben darf. (*Berzel. Jahresber.* 1848. *S.* 267.)

Composition zum Bläuen von Papier und weissen Weberwaaren. Man kocht 1 Pfd. Fernambuk mit 6 Pfd. Wasser auf 3 Pfd. ein und setzt zu der durchgeseihten Flüssigkeit ½ Pfd. abgerahmte Milch, kocht noch einigemal auf und filtrirt. Das auf dem Filter bleibende Casein hält den fahlen braunen Farbstoff zurück, während der rothe in Lösung bleibt. Diese Lösung wird nun mit ½ Pfd. Zinnsalz und 1 Pfd. gallertartigem Thonerdehydrat versetzt, und nun so viel Berlinerblau hinzugesetzt, als man aus 1 Pfd. Blutlaugensalz, ½ Pfd. schwefelsaurem

Eisenoxyd und 4 Pfd. Alaun erhalten kann. In manchen Fällen kann man statt des Rothholzes Cochenille, Saflor oder Krapp anwenden, wodurch man Farben erhält, die dem Einflusse des Lichtes besser widerstehen. (*Arch. d. Pharm.* 2. *R. Bd. LV. S.* 80.)

Pharmacie.

Ueber *Chenopodium anthelminticum*, von E. Engelhardt.

Der Verf., praktischer Arzt zu Baltimore, berichtet über *Chenopodium anthelminticum*, welche Pflanze schon lange von den Indianern, und später auch von den europäischen Ansiedlern als wurmtreibendes Mittel gebraucht wird, Folgendes:

Das *Chenopodium anthelminticum* ist fast in allen Theilen der vereinigten Staaten einheimisch und unter dem Namen Wormseed oder auch Jerusalem oak bekannt; eine 2—5 Fuss hohe einjährige Pflanze, mit krautartigem, aufrechtem, ästigem, gefurchtem Stamme. Blätter wechselständig, sitzend, länglich lanzettförmig, geadert, gezahnt, gelblichgrün und unterhalb punctirt. Blüthen sehr zahlreich und klein, von derselben Farbe wie die Blätter; sie stehen in langen Rispen, die aus dünnen wechselständigen Aehren zusammengesetzt sind. Der untere Theil des Stammes roth und meist fingerdick. Die Pflanze wächst an Zäunen, zwischen Gesträuchen, in den Strassen der Dörfer; sie blüht von Juni bis September und ihre Früchte reifen nach und nach bis zum Spätherbste hin. Die ganze Pflanze hat einen starken eigenthümlichen, widrig aromatischen Geruch, der sich auch beim Trocknen derselben nicht ganz verliert. Der Samen besteht in kleinen stecknadelkopfgrossen Körnern, die unregelmässig halbrund, sehr leicht und von schmutziggelber oder brauner Farbe sind; ihr Geschmack ist bitterlich-aromatisch und sie besitzen im höchsten Grade den eigenthümlichen Geruch der ganzen Pflanze; wenn man durch Reiben die äussere Hülle der Samen entfernt hat, so zeigt sich ein dünnes glänzendes Korn, welches viel von einem flüchtigen Oele enthält.

Der Verf. hat verschiedene Theile und Producte der Pflanze zu Arzneimitteln zubereitet und deren Wirkung geprüft.

Ein *Extractum Chenopodii* erhielt derselbe durch Auspressen der frischen, zu Ende der Blüthezeit gesammelten Pflanze und Abdampfen des vom Eiweiss befreiten Saftes, dem dann noch der Weingeistauszug der beim Auspressen hinterbliebenen Pflanzentheile beigemischt wurde, worauf man das Ganze zur Extractconsistenz brachte. Aus 8 Pfund der Pflanze wurden 6 Unzen eines braunen Extractes von bitterlich-aromatischem, hintennach kratzendem Geschmacke und schwachem Geruche der Pflanze erhalten.

Der Saft mit Milch vermischt brachte bei Kindern Erbrechen hervor, in Form eines Rhabarber- und etwas Anisöl haltigen Syrups

gegeben, hatte er bei kleinen Kindern sehr guten Erfolg. Das Extract hatte keine Wirkung.

Chenopodin nennt der Verf. eine organische Base, welche er mittels Alkohol von 90 p. c. aus der frischen Pflanze auszog und aus der Weingeistlösung nach den von GEIGER zur Darstellung des Atropins empfohlenen Methode gewann. Diese Pflanzenbase hatte einen bitterlich kratzenden Geschmack, schmolz in gelinder Wärme, entwickelte in höherer Temperatur Ammoniak, war in 10 Th. Alkohol und in einer grossen Menge Aether löslich. Es wurde fast weiss (gelblichweiss) erhalten.

Oleum Chenopodii. Durch Destillation des Samens mit Wasser erhielt man von 16 Unzen 3½ Drachmen Oel von hellgelber Farbe, welches nach und nach ganz braun und mit der Zeit dick wurde. Kurz nach der Bereitung betrug das spec. Gew. 0,909, ein zweijähriges Oel wog 0,960; es ist löslich in gleichen Theilen Alkohol und Aether; mit Aetzkalilauge giebt es eine milchartige Flüssigkeit, die sich in Alkohol, aber nicht in Wasser vollkommen klar auflöst; concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Oel in ein dunkelbraunes Harz, ein altes Oel gab von 100 Theilen beim Verdampfen 16 Th. eines braunen Harzes von bitterem Geschmack, löslich in Alkohol, aber nicht in Aether. Es kommen im Handel zwei Sorten des Oels vor unter dem Namen Baltimore und Western Wormseed Oil. Beide sind im Preise sehr verschieden; das erstere wird für das beste gehalten, doch fand der Verf. in Eigenschaft und Wirkung keinen Unterschied.

Dieses Oel ist nach des Verf. Erfahrungen ein sehr wirksames wurmtreibendes Mittel, das man am besten mit einem schleimigen oder öligen Abführungsmittel, und nicht etwa in unverdünntem Zustande, giebt, weil es sehr reizend auf die Eingeweide zu wirken scheint. In einem dem Verf. bekannt gewordenen Falle, wo eine allerdings viel zu grosse Dosis gegeben war, starben ein Knabe von 3 und ein Mädchen von 4½ Jahren, die auf Verordnung eines amerikanischen Arztes eine Dosis *Ol. chenopodii* von 30 Tropfen auf Zucker genommen hatten, trotz aller Gegenmittel unter den fürchterlichsten Krämpfen. Bei der Section ergab sich, dass sich in Folge der Unterleibskrämpfe bei jedem Kinde eine Darmverschlingung gebildet hatte. Eine Zusammensetzung aus Ricinusöl, Rhabarbersyrup, Anisöl und Chenopodiumöl hat sich als wurmtreibendes Mittel sehr bewährt gefunden. Bei vorsichtiger Anwendung dieses Oels hatten unter des Verf. Behandlung von 30 bis 40, theils weissen, theils farbigen Kindern, die an Würmern litten, keines üble Folgen von der Anwendung des *Oleum chenopodii* zu verspüren, und alle wurden auf die eine oder andere Weise durch dasselbe geheilt. Es ist gewiss dem *Sem. santonici* vorzuziehen und das sicherste und stärkste *Anthelminticum*, welches überall eingeführt zu werden verdient.

Von Pferden, Rindvieh und Schaafen wird die Pflanze nur im Nothfalle gefressen, und äussert auch dann ihre wurmtreibende Kraft;

bei den so häufig vorkommenden Würmern der [illegible] thut das Oel die besten Dienste. Man giebt wiederholt 2—3 Drachmen mit Leinöl, oder in Pillenform mit Aloë.

Ein in Nordamerika als sehr wirksam bekanntes wurmtreibendes Mittel, eine Art Plätzchen, die Zucker und das daselbst selten fehlende Mittel, den Calomel, enthalten, verdankt seine Wirksamkeit gleichfalls zum grössten Theil einem Gehalte an Chenopodiumöl.

Semen Chenopodii wird meist in Pulverform mit Syrup gemischt gegeben; doch hat er dieselbe unangenehme Eigenschaft, wie der in Deutschland gebräuchliche levantische Wurmsamen, dass er beim Mischen mit Wasser oder Zuckersäften zu einem zu grossen Volumen aufschwillt und seines widerlichen Geruches wegen den meisten Kindern nur mit Gewalt beigebracht werden kann. Die Dosis für ein Kind von 2—3 Jahren ist ½ Drachme, in Zwischenräumen von einigen Tagen wiederholt, worauf ein Abführungsmittel folgt, oder besser gleich damit verbunden wird. Der Samen hat allerdings wurmtreibende Wirkungen, verdirbt aber nach längerem Gebrauche den Magen. (*Arch. d. Pharm. 2. R. Bd. LIV. S.* 287—293.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber *Hyraceum* oder *Dasjespis*, von Hirschberg. Bei Lesung des in No. 37. des Ph. Centralbl. enthaltenen Aufsatzes, ein neues Heilmittel aus dem Thierreiche betreffend, erinnere ich mich, dass die dort beschriebene Substanz Hyraceum unter dem Namen Dasjespis bereits in den 20ger Jahren dieses Jahrhunderts von dem damaligen Apotheker Kanns in der Capstadt, einem gebornen Preussen, beschrieben und nebst anderen naturhistorischen Seltenheiten aus dortiger Gegend an den verstorbenen Prinzen August von Preussen nach Berlin eingesandt worden, und dürfte sich dieselbe wahrscheinlich in einer der naturhistorischen Sammlungen Berlins vorfinden. Bei der Bedeutung, welche dieser Stoff vielleicht mit der Zeit in dem Heilschatze erlangen könnte, möchte dieser Nachweis nicht ohne alles Interesse sein. Hirschberg, Hofapotheker zu Sondershausen.

(*Originalmittheilung.*)

Wirkung des Iods auf Calomel. J. Nachtmann machte bei dem Dispensiren eines Pulvers nach folgender Vorschrift: Iodii Gr. i, Calomel Gr. iv, Sacchari ʒi die Beobachtung, dass, sobald das Iod mit dem Calomel für sich oder mit wenig Zucker gerieben wird, rothes Quecksilberiodid und Quecksilberchlorid entstehen, wodurch das Pulver eine pfirsichblüthrothe Farbe erhält. Reibt man das Iod erst mit dem Zucker und setzt man nachher den Calomel dazu, so behält das Pulver, wenn es beim Mischen nicht zu stark gedrückt wird, eine gelbliche Farbe. Es ist dieses insofern zu beachten, als dasselbe Arzneimittel, je nach der Behandlung, an Farbe und vielleicht auch an Wirkung verschieden ausfallen kann. (*Buchn. Rep. 2. R. Bd. XLIX. S.* 377—378.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld in Leipzig.



Redaction: Dr. W. Knop.

Chemie.

Ueber die isomeren Zustände des Zinnoxyds, von H. Rose.

Berzelius hat zuerst zwei Modificationen des Zinnoxyds unterschieden. Das a-Zinnoxyd ist dasjenige, was aus der Lösung des Zinnchlorids durch Alkalien gefällt wird. Das b-Zinnoxyd entsteht bei Behandlung von Zinn mit Salpetersäure.

Berzelius hat ferner vorgeschlagen, das Zinnoxyd Zinnsäure zu nennen, welchen Vorschlag Frémy annahm, indem er die a-Modification Zinnsäure, die b-Modification Metazinnsäure nannte. Die Unterschiede dieser beiden Säuren sind in Frémy's Abhandlung (Centralbl. 1845. S. 149—151) bereits mitgetheilt, wobei hervorzuheben ist, dass Frémy die beiden Modificationen der Zinnsäure mit denen der Phosphorsäure vergleicht; sie haben nach ihm einen anderen Wassergehalt und eine andere Sättigungscapacität.

Rose erklärt, dass auch durch seine eigenen Versuche die eigentliche Natur des Zinnoxyds noch nicht zur Genüge erforscht sei. Diese Versuche erstreckten sich namentlich auf das Verhalten jener beiden Modificationen des Zinnoxyds zu Reagentien; a- und b-Zinnoxyd unterscheidet sich ferner wesentlich vom geglühten Zinnoxyd, welches letztere daher wohl als eine dritte Modification zu betrachten ist.

Bildung und Darstellung des a-Zinnoxyds. Nach Rose kann das a-Zinnoxyd, statt aus der Lösung des flüchtigen Zinnchlorids auch ebensowohl mittels krystallisirten Zinnchlorids dargestellt werden, welches Salz die von Lewy angegebene Zusammensetzung $Sn\,Cl_2 + 5\,HO$ auch nach Rose hat. Bei Zusatz von Alkalien zu

dem einen oder anderen erhält man a-Zinnoxyd. Man kann es ferner aus dem b-Oxyd durch Schmelzen mit Kalihydrat erzeugen. Auch bildet es sich, wenn krystallisirtes Zinnchlorür viele Jahre lang am Luftzutritte aufbewahrt wird; dieses Salz verwandelt sich dabei in eine Verbindung von a-Zinnoxyd mit Zinnchlorid.

Die Lösungen dieser Modification erhält man durch Behandlung der gefällten mit Säuren. Das gelöste a-Zinnoxyd kann darin in b-Zinnoxyd verwandelt werden, was umgekehrt nicht der Fall ist.

Bildung und Darstellung des b-Zinnoxyds. Die Bildung des festen, bei Behandlung von Zinn mit Salpetersäure, ist bekannt. Dasselbe erhält man ferner aus a-Zinnoxyd, wenn man die Auflösung des flüchtigen Chlorids oder des Chloridhydrats mit Salpetersäure versetzt und sie lange und anhaltend kocht; es scheidet sich dadurch endlich das Zinn, nachdem die Chlorwasserstoffsäure fast gänzlich verjagt worden ist, als b-Oxyd ab. Auch wird es erhalten, wenn man Zinnchlorür in Kalihydratlösung auflöst, und die filtrirte Auflösung lange der Luft aussetzt, wodurch nach und nach das Oxydul in Oxyd verwandelt wird. Das Oxyd ist zwar in der Auflösung die Modification a, bleibt aber die Auflösung noch länger der Luft ausgesetzt, so wird sie trübe und alles Zinnoxyd scheidet sich in dem Maasse ab, als das Kalihydrat sich in kohlensaures Kali verwandelt hat und das ausgeschiedene Oxyd ist nun in die Modification b übergegangen.

Die Lösungen des b-Zinnoxyds bilden sich aus denen des a-Zinnoxyds, wiewohl nur unter gewissen Bedingungen, bei welchen ohnehin die Gegenwart des Wassers nothwendig zu sein scheint. So erhielt Rose zufällig eine bemerkenswerthe Lösung dieser Modification, ohne überschüssige Säure, als eine Auflösung des flüchtigen Zinnchlorids in Wasser, 6 Jahre lang in gut verschlossenen Flaschen gestanden hatte. In einer Auflösung des flüchtigen Zinnchlorids und des Chloridhydrats verwandelt sich also durch die Länge der Zeit das Oxyd a in die Modification b, wobei die Auflösung ihre Klarheit nicht verliert. Zwei Jahre sind indessen dazu noch nicht hinreichend. Die Auflösung zeigt dann mit allen Reagentien die Erscheinungen einer chlorwasserstoffsauren Auflösung des Oxyds b; nur in einem Puncte unterscheidet sie sich wesentlich von derselben. Sie enthält nämlich die geringste Menge von Chlorwasserstoffsäure die zur Auflösung des Oxyds b nöthig ist. Wenn man dasselbe durch die Behandlung von Zinn mit Salpetersäure erhalten hat, und in Chlorwasserstoffsäure auflöst, so muss man dazu grössere Mengen anwenden. Jene Auflösung giebt dagegen, wie in dem Folgenden gezeigt wird, Fällungen mit Chlorwasserstoffsäure und mit Salpetersäure.

Die Umwandlung des Zinnoxyds a in das Oxyd b kann aber in sehr kurzer Zeit bewirkt werden. Erhitzt man eine frisch bereitete Auflösung des flüchtigen Chlorids oder des Chloridhydrats bis zum Kochen, so wird das Zinnoxyd gefällt. Dieses gefällte Oxyd ist indessen

nichts als unverändert ausgeschiedenes Oxyd a. Wenn man aber zu der Auflösung des Chlorids eine hinreichende Menge von Chlorwasserstoffsäure setzt, so verhindert man die Ausfällung des Oxyds durchs Kochen. Man muss, während man von Zeit zu Zeit kleine Mengen von Chlorwasserstoffsäure hinzufügt und unter Erneuerung des verdampften Wassers einige Stunden oder so lange kochen, bis endlich eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit nach dem Erkalten durch Schwefelsäure getrübt wird. Dann zeigen auch die übrigen unten angegebenen Reagentien, namentlich Weinsteinsäure und Ammoniak, salpetersaure Silberoxydauflösung und Ammoniak, so wie auch Galläpfelaufguss die Gegenwart des Oxyds b an.

Gemeinsame Eigenschaften beider Modificationen. Eine jede Auflösung von Zinnoxyd in Säuren, namentlich in Salzsäure, welche der beiden Modificationen auch darin enthalten sein mag, wird, wenn sie mit der gehörigen Menge von Wasser verdünnt worden ist, durch Kochen gefällt, und das Zinnoxyd abgeschieden, und zwar vollständig. Je weniger freie Chlorwasserstoffsäure in der Auflösung enthalten, und mit je mehr Wasser sie verdünnt worden ist, um so schneller geschieht die Ausscheidung durchs Kochen. Daher erfolgt sie leicht aus der Auflösung des Zinnchlorids und des Zinnchloridhydrats. Die Auflösung des Oxyds b in Chlorwasserstoffsäure enthält gewöhnlich viel freie Säure, aber auch in ihr wird durch längeres Kochen, bei Erneuerung des verdampften Wassers, endlich alles Zinnoxyd gefällt. Es scheint sogar, dass unter gleichen Umständen das Oxyd b früher aus seiner Auflösung gefällt wird, als das Oxyd a. Beide Modificationen des Zinnoxyds haben, wenn sie durchs Kochen aus ihren Auflösungen gefällt worden sind, ein völlig gleiches Ansehen, so dass sie nicht von einander zu unterscheiden sind. Sie sind voluminös. Dessen ungeachtet haben sie ihren verschiedenen isomerischen Charakter behalten. Sie lösen sich beide unter denselben Umständen wie früher in Chlorwasserstoffsäure auf, das Oxyd a sogleich, das Oxyd b durch Erhitzen und nachherigen Zusatz von Wasser. In den Auflösungen der beiden Zinnoxyde a und b in Chlorwasserstoffsäure werden durch Ammoniak voluminöse Niederschläge von gleichem äusseren Ansehen erzeugt. Aber auch die Aehnlichkeit dieser Fällungen ist, wie dies bei den durchs Kochen erfolgten Niederschlägen der Fall ist, nur eine scheinbare; sie haben beide nach der Fällung ihre Eigenthümlichkeiten behalten. Endlich sind beide Modificationen a und b in Auflösungen von Kali und Natronhydrat, ohne ihre Zustände zu ändern, auflöslich; erst nach einiger Zeit erleiden sie in diesen Lösungen Veränderungen.

Unterschied zwischen a- und b-Zinnoxyd. Der auffallendste Unterschied zwischen den beiden Modificationen des Zinnoxyds ist die gänzliche Unlöslichkeit des Oxyds b in Salpetersäure, während das Oxyd a sich mit Leichtigkeit in einem Uebermaasse derselben auflöst. Aber auch gegen Chlorwasserstoffsäure ist das Verhalten beider verschieden, doch nicht so auffallend wie gegen Salpetersäure. Das a-Zinnoxyd löst sich in der Kälte in einem Uebermaasse von Chlor-

wasserstoffsäure auf, auch wenn sie concentrirt ist; die Modification b löst sich, wie Berzelius dies schon hervorgehoben hat, nicht in dieser Säure auf, auch wenn sie damit erhitzt wird. Fügt man aber darauf Wasser hinzu, so erfolgt sogleich eine klare Auflösung. Um aber diese immer zu erhalten, ist es nöthig, dass das Oxyd mit der Säure vor dem Zusatze des Wassers erhitzt worden ist.

Die salzsauren Lösungen der beiden Modificationen unterscheiden sich gleichfalls in ihrem Verhalten zu mehreren Reagentien. In den Auflösungen des Oxyds a erfolgt, wenn sie nicht zu verdünnt sind, keine Fällung durch verdünnte Schwefelsäure. Die des Oxyds b aber zeichnet sich besonders dadurch aus, dass wenn sie auch mit einer ziemlich bedeutenden Menge von Chlorwasserstoffsäure versetzt worden ist, verdünnte Schwefelsäure in ihr einen starken Niederschlag hervorbringt. Der Niederschlag ist eine Doppelsäure von Schwefelsäure und Zinnoxyd. Wird die Fällung mit Wasser, besonders mit warmem, gewaschen, so kann aus derselben leicht und vollständig die Schwefelsäure ausgezogen werden. Es bleibt dann das Oxyd b mit seinen Eigenschaften unverändert zurück. Es löst sich nur in Chlorwasserstoffsäure, wenn es damit erhitzt und darauf Wasser hinzugefügt worden ist. Die Auflösung giebt dann von Neuem einen Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure.

Wird das schwefelsaure Oxyd b mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, und darauf Wasser hinzugefügt, so löst es sich auf, weil der Ueberschuss der Schwefelsäure fehlt, in welchem es unlöslich ist. Aber in dieser Auflösung entsteht von selbst nach einiger Zeit ein Niederschlag. Wenn daher die Menge der Chlorwasserstoffsäure, in welcher das Oxyd b aufgelöst ist, zu bedeutend ist, so kann oft durch Schwefelsäure nur eine unbedeutende oder gar keine Fällung entstehen. Auch selbst mit Salpetersäure erhitzt, ist das schwefelsaure Oxyd b in Wasser auflöslich; nach einiger Zeit aber entsteht in der Auflösung ein starker Niederschlag.

So sehr sich indessen durch dieses Verhalten gegen Schwefelsäure die Oxyde a und b in ihrer chlorwasserstoffsauren Auflösung unterscheiden, so muss doch bemerkt werden, dass, wenn man Zinnchlorid mit einer ganz ausserordentlich grossen Menge von Wasser verdünnt, verdünnte Schwefelsäure einen Niederschlag auch in dieser Auflösung hervorbringen kann. Es gehört aber dazu eine Verdünnung mit so vielem Wasser, wie man sie bei Untersuchungen gewöhnlich nicht anwendet. Das auf diese Weise durch Schwefelsäure gefällte Oxyd a hat seine Eigenschaften behalten.

Gegen andere Säuren verhalten sich die Auflösungen beider Oxyde nicht so verschieden wie gegen Schwefelsäure. Die Auflösung des Zinnchlorids giebt mit Chlorwasserstoffsäure keinen Niederschlag; wenn aber die Auflösung des b Oxyds in Chlorwasserstoffsäure keine überschüssige Säure enthält, so giebt sie mit Chlorwasserstoffsäure einen starken Niederschlag, während die gewöhnliche Auflösung des Oxyds b, die immer viel freie Säure enthält, keine Fällung mit Chlorwasserstoffsäure geben kann. Der in jener Lösung

durch Chlorwasserstoffsäure entstandene Niederschlag löst sich, wenn man die Säure abgegossen hat, leicht im hinzugefügten Wasser auf.

Dieses Verhalten liess sich voraussehen, wenn man das Verhalten des Oxyds b, welches man durch Behandlung von metallischem Zinn mit Salpetersäure erhalten hat, gegen Chlorwasserstoffsäure damit vergleicht. Es ist schon oben erwähnt worden, dass es nicht in einem Ueberschusse derselben auflöslich ist, auch nicht durchs Kochen, dass es aber eine klare Auflösung giebt, wenn man nach dem Erhitzen eine gehörige Menge von Wasser hinzufügt.

Eine von überschüssiger Säure freie Auflösung des Oxyds b giebt auch einen, wiewohl geringen Niederschlag durch Zusatz von Salpetersäure; doch erscheint dieser nicht sogleich, sondern nach einiger Zeit; durch hinzugefügtes Wasser löst er sich wieder auf. — Hat man aber das Oxyd b aus irgend einer chlorwasserstoffsauren Auflösung durchs Kochen oder durch Ammoniak gefällt, so ist das Oxyd, nachdem die Chlorwasserstoffsäure entfernt worden ist, auch im feuchten, frischgefällten Zustande in Salpetersäure nicht löslich, während die durchs Kochen oder durch Ammoniak entstandenen Niederschläge des Oxyds a in Salpetersäure löslich sind. — Es ist also im obigen Falle die Gegenwart der Chlorwasserstoffsäure, obgleich sie in keinem Ueberschusse vorhanden ist, die Ursache des nur geringen Niederschlags durch Salpetersäure.

Ausser diesen Verschiedenheiten finden sich noch folgende zwischen den salzsauren Lösungen des a-Oxyds und den gewöhnlichen des b-Oxyds, die durch Behandeln von Zinn mit Salpetersäure entstehen. Setzt man zu der Lösung des a-Zinnoxyds in Salzsäure Weinsteinsäure in hinreichender Menge, und darauf einen Ueberschuss von Ammoniak, so wird durch dasselbe das Zinnoxyd nicht gefällt. Wird ein Ueberschuss von s a l p e t e r s a u r e r S i l b e r o x y d a u f l ö s u n g dazu gesetzt, so löst sich der entstandene starke weisse Niederschlag vollständig in einem Ueberschusse von Ammoniak auf. Doch ist hierbei zu bemerken, dass dieses nur dann geschieht, wenn man einen bedeutenden Ueberschuss der Silberoxydauflösung hinzugefügt hat. Enthält die Auflösung eine bedeutende Menge von Chlorwasserstoffsäure, so wird zuerst blos Chlorsilber gefällt, und ist nicht hinreichend Silberoxyd vorhanden gewesen, so kann Ammoniak nach der Auflösung des Chlorsilbers das Zinnoxyd a abscheiden.

G a l l ä p f e l a u f g u s s giebt in der Auflösung des Oxyds a keinen Niederschlag.

In der Z i n n c h l o r i d a u f l ö s u n g bringt eine Auflösung von kohlensaurem Kali unter Brausen einen starken voluminösen Niederschlag hervor, der sich vollständig in einem Uebermaasse des Fällungsmittels auflöst. In dieser Auflösung werden durch verdünnte Säuren Fällungen des Zinnoxyds a hervorgebracht, die sich aber durch eine grössere Menge der hinzugesetzten Säuren wieder vollständig auflösen. Eine Auflösung von kohlensaurem Natron giebt ebenfalls, unter Brausen einen starken Niederschlag in der Chloridauflösung, der sich indessen in mehr hinzugesetztem Fällungsmittel

nicht vollständig auflöst. Die trübe Auflösung wird indessen vollständig durch Uebersättigung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure klar.

Setzt man zu den gewöhnlichen salzsauren Lösungen des b-Oxyds Weinsteinsäure hinzu, so wird die Fällung des b-Oxyds durch überschüssiges Ammoniak nicht gehindert. Wird ein Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd zu der salzsauren Lösung hinzugesetzt, so löst Ammoniak aus dem entstandenen Niederschlage nur das Chlorsilber auf, und scheidet das b-Zinnoxyd ab. Galläpfelaufguss erzeugt in der Lösung des b-Zinnoxyds nach einigen Stunden einen weissgelblichen Niederschlag.

In der chlorwasserstoffsauren Auflösung des Oxyds b geben Auflösungen von kohlensaurem Kali und Natron starke voluminöse Niederschläge, die in mehr vom hinzugesetzten Fällungsmittel nicht auflöslich sind. Werden die Niederschläge aber mit Wasser ausgewaschen, so lösen sie sich zum Theil auf und das Waschwasser trübt die durchfiltrirten Flüssigkeiten.

Uebergänge vom a- zum b-Zinnoxyd. Es giebt Uebergänge des Oxyds a in b und man findet daher bisweilen Auflösungen des Oxyds b, die nicht mit allen von den erwähnten Reagentien Niederschläge geben. So kann man häufig ein Zinnoxyd erhalten, dessen chlorwasserstoffsaure Auflösung durch Schwefelsäure oft gar nicht getrübt wird, die aber nach Zusatz von Weinsteinsäure und Ammoniak einen starken voluminösen Niederschlag fallen lässt. Es kann dies aber auch häufig darin seinen Grund haben, dass durch die Gegenwart einer zu grossen Menge von Chlorwasserstoffsäure die Fällung durch Schwefelsäure verhindert wird.

Als eine dritte Modification muss man das geglühte Zinnoxyd ansehen, in welches die vorigen beiden übergeführt werden können, denn beide sind in Salzsäure löslich und werden durch Glühen sowohl in Salzsäure als in conc. Schwefelsäure unlöslich. Auch löst sich geglühtes Zinnoxyd nach dem Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali nicht in Wasser. Dieses geglühte Zinnoxyd hat die Eigenschaften des natürlichen Zinnsteins, der demnach hierher gehört. Gleichfalls ist hierher ein Zinnoxyd zu zählen, das durch Schmelzen mit kohlens. Kali entsteht. Von einer solchen geschmolzenen Masse löst sich ausser dem freien kohlensauren Alkali zinnsaures Alkali in Wasser auf, aber nicht in sehr bedeutender Menge. Das Zinnoxyd ist in derselben von der Modification a. Das aber, was vom Wasser ungelöst zurückgeblieben ist, lässt sich nicht mit Wasser auswaschen; wenn das kohlensaure Alkali fast schon fortgenommen ist, läuft die Flüssigkeit ganz milchig durchs Filtrum. Chlorwasserstoffsäure löst nur sehr wenig von dem im Wasser Ungelösten auf, und auch concentrirte Schwefelsäure ist fast ohne Wirkung. Es ist schwer, sich davon zu überzeugen, ob das Ungelöste wesentlich Alkali enthalte, und ein sehr saures zinnsaures Salz ist oder nicht, denn es ist ganz unmöglich, das suspendirte Zinnoxyd von der Auflösung zu trennen, in welcher noch kohlensaures Alkali aufgelöst ist. Man kann es je-

doch dahin bringen, so wenig Alkali darin zu finden, dass man der Ansicht sein muss, das ungelöste Zinnoxyd sei frei davon.

Frémy giebt an, dass die Auflösung des durch Salpetersäure erzeugten Oxyds b in Chlorwasserstoffsäure kein Zinnchlorid giebt, während das Oxyd a mit Chlorwasserstoffsäure leicht Zinnchlorid bildet. Der Verfasser konnte dies durch seine Versuche nicht bestätigen. Werden die chlorwasserstoffsauren Auflösungen beider Arten des Zinnoxyds destillirt, so gehen zuerst Wasser u. Chlorwasserstoffsäure über, und zuletzt verflüchtigt sich wasserfreies Zinnchlorid. Aber schon das zuerst erhaltene saure Wasser enthält Zinnoxyd, das als Chlorid sich verflüchtigt hat, so dass es bei quantitativen Analysen nicht anzurathen ist, eine verdünnte chlorwasserstoffsaure Auflösung von Zinnoxyd durch Abdampfen zu concentriren.

Rose leitet die Verschiedenheiten der beiden Arten des Zinnoxyds nicht von einer verschiedenen Sättigungscapacität derselben als Säuren ab, wie man dies bei den verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure gethan hat. Wenn eine solche wirklich stattfinden sollte, wie Frémy behauptet, worüber aber der Verfasser keine Versuche angestellt hat, so rührt diese von dem verschiedenen Zustande der beiden Oxyde her, und ist eine Folge, nicht die Ursache derselben. Wenn man bedenkt, wie ausserordentlich manche metallische Oxyde ihre Dichtigkeiten verändern können, wenn sie verschienen erhöhten Temperaturen ausgesetzt werden, also nach dem Glühen im wasserfreien Zustande verschiedene isomere Modificationen bilden können, so sieht man den Grund nicht ein, weshalb sich ähnliche isomere Zustände nicht auch bei den Oxyden in ihren Verbindungen und Auflösungen im Wasser bilden sollten.

Schlüsslich sei noch eine Verschiedenheit des Zinnoxyds oder der Zinnsäuren von der Titansäure erwähnt, welche, wenn sie durch Kochen mit Salzsäure einmal abgeschieden ist, sich nicht mehr in dieser Säure löst, während, wie oben bemerkt wurde, das unter gleichen Bedingungen gefällte a-Zinnoxyd sich sogleich, das b-Zinnoxyd durch Erhitzen mit Salzsäure und nachherigen Zusatz von Wasser löst. (*Bericht der Acad. der Wissenschaft. zu Berlin.* 1848. S. 261—271).

Ueber den Isomorphismus der Oxyde RO und R_2O_3 und über Hemimorphismus, von A. Laurent.

Laurent hat schon früher, von seinen Ideen über die organische Chemie ausgehend, angenommen, dass alle Oxyde, welche basische Eigenschaften haben, durch die Formel R_2O ausdrückbar sein müssen, und dass das Eisenoxyd, die Thonerde, das Manganoxyd etc. fähig sei, das Eisenoxydul, Manganoxydul, das Calciumoxyd etc. ohne Aenderung der Gestalt ihrer Verbindungen zu vertreten. Hierdurch wurde es nöthig, die zwischen den verschiedenen Krystallsystemen gezogenen Gränzen aufzuheben, und die Körper, die in Würfeln, Rhomboëdern, geraden oder schiefen Prismen krystallisiren, als isomorph

zu betrachten. Laurent stellt sich gegenwärtig die Aufgabe, zu zeigen, dass die Oxyde $R\,O$ den Oxyden $R_2\,O_3$ isomorph, dass ebenso deren Verbindungen isomorph und die phantastischen Formeln, welche die Mineralogen für die Silicate aufstellen, verwerflich sind.

In der grossen Arbeit Hermann's über die Silicate finden sich zahlreiche Analysen vom Epidot. Beispielsweise sind Folgendes dabei gefundene Verhältnisse des Sauerstoffgehaltes der Basen $R\,O$ und $R_2\,O_3$ zu dem der Kieselsäure.

$R\,O$	:	$R_2\,O_3$	:	$Si\,O_2$	$R\,O$	:	$R_2\,O_3$	:	$Si\,O_2$
10	:	11	:	22	10	:	19	:	28,7
10	:	15	:	26	10	:	19	:	30
10	:	15,6	:	25,5	10	:	20	:	30
10	:	16	:	26	10	:	20	:	30
10	:	17,4	:	27	10	:	20	:	30
10	:	17,4	:	27	10	:	21,6	:	33.

Dieselben Verhältnisse kann man aus einem Dutzend älterer Analysen ableiten. Hermann bringt die Epidote in eine Gattung, von denen er drei Species unterscheidet, deren hieroglyphische Formeln (wie Laurent sich ausdrückt) folgende sind:

$$\text{I.}\quad 3\,(Si\,O_2 + 2\,RO) + 2\,(3\,Si\,O_2 + 2\,R_2\,O_3)$$

$$\text{II.}\quad 2\,[3\,(Si\,O_2 + 2\,RO) + 2\,(3\,Si\,O_2 + 2\,R_2\,O_2)] + [(2\,Si\,O_2 + 2\,R\,O) + (3\,Si\,O_2 + 2\,R_2\,O_3)]$$

$$\text{III.}\quad 2\,[3\,(Si\,O_2 + 2\,R\,O) + 2\,(3\,Si\,O_2 + 2\,R_2\,O_3)] + 3\,[(2\,Si\,O_2 + 2\,RO) + (3\,Si\,O_2 + 2\,R_2\,O_3)].$$

Es sind daher bei den jetzigen Ansichten aus einem Silicate, das die alten Mineralogen stets für eine Art gehalten haben, deren drei geworden, die von einander ebenso weit entfernt sind, wie der Granat vom Pyroxen. Was hat nun bei solchen Thatsachen der Isomorphismus zu bedeuten?

Nach Laurent ist der Grund, dass derjenige Epidot, welcher auf 10 Th. Sauerstoff in den Basen $R\,O$ u. 11 Th. in den Basen $R_2\,O_3$ enthält, mit dem Epidot, bei welchem man dieses Verhältniss 10 : 21 findet, isomorph ist, folgender:

Der normale Epidot enthält 3 Atome eines Kalk- oder Talkerdesilicates, verbunden mit 2 Atomen eines Thonerdeeisenoxydsilicates. Indem er krystallisirt, hat er das Vermögen, auch andere Minerale von ganz verschiedener Zusammensetzung zu bestimmen, sich in gewissen Proportionen mit ihm zu verbinden und seine Gestalt anzunehmen. Aus dieser Eigenthümlichkeit entsteht eine neue Art von Isomorphismus: dieses ist der polymere Isomorphismus oder die Heteromerie. Hierin liegt denn der Grund, weshalb Körper, die keine Aehnlichkeit in ihrer Zusammensetzung zeigen, dessen ungeachtet dieselbe Krystallform haben müssen.

Prüft man die Thatsachen, so ergiebt sich, dass, wenn auch das Verhältniss zwischen dem Sauerstoffe der Basen $R\,O$ und dem der Basen $R_2\,O_3$ von $^{10}/_{11}$ — $^{10}/_{21}$ schwankt, die Summe des

Sauerstoffs der Basen immer in einem constanten Verhältnisse zu dem der Kieselerde bleibt, d. h. dass die Basen RO innerhalb gewissen Gränzen, die von der Formel $R_y O_z$ in jedem Verhältnisse vertreten können, ohne die Gestalt des Epidotes zu verändern. Verändert man nun die Formeln RO, $R_2 O_3$ und die der Kieselsäure in folgende: $R_2 O$, $r_2 O$ und $Si O_2$ so kann man alle Epidote unter einer und derselben Formel zusammenfassen, und man hat statt 200—250 Atomen deren nur fünf, $Si O_2 (R, r)_2$.

Diese Formel ist zugleich dieselbe für die Granate, den Idocras, den Peridot, den Ilvait, den Zirkon, den Mejonit, Vernerit u. a. m., welche Minerale demnach auch alle ein gleiches Atomvolum haben. Was die Verschiedenheit der Form anbelangt, die sie haben, so hängt diese von dem Verhältnisse $R : r$ und der Natur der damit bezeichneten Metalle ab, doch ist diese Verschiedenheit vielleicht nicht so gross, wie sie es auf den ersten Blick zu sein scheint. Denn wenn man alle Krystalle der Silicate von den Formeln $Si O_2 R_2$ mit einander vergleicht, so findet man gewiss nur ganz allmälige Uebergänge von einem Krystalle zum anderen. So geht der Granat in Idocras und dieser in den Zirkon über. Beim Epidot, der in einem schiefwinkligen Octaëder krystallisirt, ist eine Achse gegen die andere in einem Winkel geneigt, der nur wenig von 90° abweicht, und zwei Flächen bilden mit einander einen Winkel, der mit dem beim regelmässigen Octaëder fast übereinstimmt.

Vergleicht man die Krystallform der Schwefelverbindungen und Oxyde mit einander, so fällt die Verschiedenheit der Formeln dieser Körper auf, während sie fast alle cubisch krystallisiren.

Der Magneteisenstein $Fe_3 O_4$ krystallisirt in regelmässigen Octaëdern, das Eisenoxyd $Fe_2 O_3$ bald eben so, bald in Rhomboëdern von 86°, 10′. Der Braunit $Mn_2 O_3$ bildet ein Octaëder mit quadratischer Basis mit Winkeln von 109°, 53′ und 108°, 39′, während diese Winkel im reglmässigen Octaëder 109°, 30′ betragen.

Das Titaneisen, in welchem das Titan von 10—60 p. c. variirt, zeigt die beiden Krystallformen des Eisenoxyds, ein regelmässiges Octaëder und ein Rhomboëder von 86°. Die Thonerde, das Chromoxyd haben ein Rhomboëder von 86°, der Spinell, Gahnit, der Chromeisenstein trotz ihrer verschiedenen Zusammensetzung ($x RO + R_2 O_3$) ein reguläres Octaëder.

Das Bleioxyd krystallisirt in Rhombenoctaëdern, die Kupferoxyde $Cu_2 O$ und $Cu O$ in Tetraëdern und regulären Octaëdern.

Die Schwefelmetalle MnS, PbS, ZnS, NiS, $Co_2 S_3$, $Bi Ni S_{12}$, AgS, $Cu_2 S$, $F Cu_{11} S_{10}$, $F Cu_3 S_3$, $F_2 Cu_7 S_6$, $F_3 Cu_4 S_3$, $F Cu_3 S_4$, $F Cu_6 S_3$, $F Cu_6 S_6$ u. a. m. krystallisiren alle im regulären Systeme. Wenn man dabei alle diese Formeln gelten lässt, so bleibt vom Isomorphismus nichts übrig.

Im Gerhardt'schen und Laurent'schen Systeme haben alle jene Schwefelverbindungen und alle jene Oxyde eine einzige Formel $(R, r)_2 S$ und $(R, r)_2 O$.

$r_2\,O$	$(R_2 + r_{\frac{1}{2}})\,O$ oder $(R_x, r_y)_2\,O$	$R_2\,S$
Braunit	Magneteisenstein	Schwefelmangan
Thonrde	Spinell	Schwefelblei
Chromoxyd	Gahnit	Schwefelzink
Kupferoxyd	Chromeisen	Schwefelnickel
Eisenglanz	Titaneisen	Schwefelkupfer
	Franklinit	Schwefelsilber.

$R_2\,O$	$r_2\,S$
Bleioxyd	
Kupferoxyd	Schwefelkobalt

Die verschiedenen Halb-Schwefelkupfer- und Einfach-Schwefelkupfer-Eisen sind: S (FCu); S ($F_{\frac{1}{3}}$ $Cu_{\frac{4}{3}}$); S ($F_{\frac{2}{3}}$ $Cu_{\frac{2}{3}}$); S ($F_{\frac{1}{3}}$ Cu $Cu_{\frac{2}{3}}$); S ($F_{\frac{2}{3}}$ $Cu_{\frac{2}{3}}$ $Cu_{\frac{2}{3}}$); S ($F_{\frac{1}{2}}$ $Cu_{\frac{1}{2}}$ Cu); S ($F_{\frac{1}{3}}$ $Cu_{\frac{4}{3}}$ $Cu_{\frac{1}{3}}$); S ($F_{\frac{1}{2}}$ $Cu_{\frac{1}{2}}$ $Cu_{\frac{3}{4}}$).

Der Magnetkies und das Halb-Schwefelkupfer haben die Formel: S ($f_{\frac{1}{2}}$ $F_{\frac{1}{2}}$) und S (Cu_2). (*Compt. rend. T. XXVII. p.* 134—138.)

Ueber phosphorsaure Alkaloide, von Th. Anderson.

Phosphorsaures Strychnin, $C_{44}\ H_{24}\ N_2\ O_4$, HO + PO_5 + 6 HO (krystall.), erhält man durch Digestion einer mässig verdünnten dreibasischen Phosphorsäure mit Strychnin in gelinder Wärme, so lange es noch leicht aufgelöst wird. Beim Erkalten setzt sich das Salz in strahlenförmig gruppirten langen Nadeln ab, deren Enden abgestumpft sind. Sie reagiren sauer, und schmecken, wie alle Strychninsalze, äusserst bitter. Sie sind in 5 oder 6 Thl. kaltem Wasser, und in viel weniger heissem löslich. Bei 127° verlieren sie 4 Aeq. Wasser (= 7,95 p. c. Vers. 7,42 berechnet). Die bei 127° getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

C	59,05	58,72	44 —	3300,0	59,14
H	5,97	5,96	27 —	337,5	6,04
N	—	—	2 —	350,0	6,27
O	—	—	7 —	700,0	12,56
PO_5	—	—	1 —	892,3	15,99
				5579,8	100,00.

Das bei 127° getrocknete Salz hat dieser Analyse zu Folge die Formel $C_{44}\ H_{24}\ N_2\ O_4$, HO + PO_5 + 2HO.

Phosphorsaures Strychnin, 2 ($C_{44}\ H_{24}\ N_2\ O_4$, HO) + HO + PO_5 + 18 HO. (krystall.), durch sehr lange fortgesetztes Digeriren der Lösung des vorigen Salzes mit gepulvertem Strychnin erhalten, bildet rectanguläre grosse, oft sehr dünne und dann grün aussehende Tafeln. In jener Lösung bleibt immer noch ein Theil des vorigen Salzes, doch können die beiden Salze durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren von einander getrennt werden, weil das saure Salz weit löslicher ist als das andere und daher in der Mutterlauge zurückbleibt. Dieses Salz verliert bei 100° alles Krystall-

wasser (17,6 p. c. Vers.; 17,6 p. c. berech.), nämlich 18 Atome. Das vom Krystallwasser durch Trocknen bei 100 oder 121° befreite Salz gab bei der Analyse:

C	66,31	88	= 6600,0	66,47
H	6,54	51	— 637,5	6,42
N	—	4	— 700,0	7,05
O	—	1	— 1100,0	11,08
PO_5	—	1	— 892,3	8,98
			9929,8	100,00.

Regnault hat in Folge seiner Analysen des phosphorsauren Strychnins angegeben, dass dieses Salz gleiche Aeq. Strychnin und Phosphorsäure, und ausserdem auch noch das eine, für das organische Alkali nothwendige Atom Wasser, aber kein basisches Wasser enthielte. Die hier angeführten Analysen zeigen indessen, diesen Angaben Regnault's widersprechend, dass die Constitution der phosphorsauren Strychninsalze der der unorganischen Salze der Phosphorsäure analog ist, und sie zeigen zugleich die Ursache von Regnault's Irrthum. Derselbe fand bei der Analyse seines phosphorsauren Strychnins 59,85 p. c. Kohlenstoff und 5,85 p. c. Wasserstoff, welcher Ueberschuss an Kohlenstoff offenbar von einer Einmengung des zweiten Salzes herrührt, das er nicht kannte.

Phosphorsaures Brucin, 2 (C_{46} H_{26} N_2 O_8, HO) + HO + PO_5 (bei 100° getr.). Das Brucin löst sich bei gelinder Wärme leicht in gewöhnlicher Phosphorsäure auf. Aus den concentrirten Lösungen setzen sich beim Abkühlen kurze und dicke prismatische Krystalle ab, die in kaltem Wasser ziemlich, in heissem Wasser in jedem Verhältnisse löslich sind. Die Krystalle sind neutral und enthalten eine reichliche Menge Krystallwasser, das sie an der Luft unter Effloresciren verlieren. Erwärmt man sie schnell auf 100°, so schmelzen sie uud erstarren beim Erkalten zu einer harzartigen Masse, welche das übrige Wasser nur schwierig verliert. Es ist daher rathsam, den grösseren Theil des Wassers über Schwefelsäure zu entfernen und hierauf dasselbe vollständig bei 100° C. Die Analyse gab:

C	62,05	92	62,23
H	6,51	55	6,20
N	—	4	—
O	—	19	—
PO_5	—	1	—

Ein Doppelsalz von phosphorsaurem Brucin und Natron, wahrscheinlich von der Zusammensetzung Br HO, Na O + HO + PO_5, erhält man durch Digestion von saurem phosphorsaurem Natron mit Brucin, das in kurzen und dicken Prismen krystallisirt.

Phosphorsaures Chinin, 3 (C_{20} H_{12} NO_2, HO) PO_5 + 6 HO (kryst.). Wenn man Chinin mit verdünnter Phosphorsäure erwärmt, so löst es sich schnell auf und beim Abkühlen gesteht die Flüssigkeit zu einer Masse von strahlenförmigen Krystallen. Aus verdünnteren Lösungen setzt sich das Salz in nadelförmig gruppirten, seidenglän-

zenden Nadeln ab, die äusserst fein und zart sind und beim Trocknen sich zu einer Masse vereinigen. Es zeigt keine Reaction mit Reagenspapieren. Bei 100—127° verliert es 6 At. Krystallwasser = 7,5 p. c. Die Analyse des getrockneten Salzes gab folgende Resultate:

C	61,85	60	—	4500,0	61,60
H	6,81	39	—	487,5	6,68
N	—	3	—	525,0	7,18
O	—	9	—	900,0	12,32
PO_5	—	1	—	892,3	12,22
				7304,8	100,00.

Es scheint noch ein hierhergehöriges Salz mit einem anderen Wassergehalte (12 Aeq.) zu existiren. Man erhielt einmal ein im Aeusseren von dem vorigen nicht wesentlich verschiedenes Salz, das beim Erwärmen 15,3 p. c. Wasser verlor. 12 At. erfordern 15,5 p. c.

Man sieht aus den angeführten Analysen, dass die phosphorsauren Alkaloide den phosphorsauren Salzen mit unorganischer Basis ähnlich zusammengesetzt sind, ebenso wie das von NICHOLSON untersuchte phosphorsaure Anilin. Sie enthalten indessen Krystallwasser und weichen in dieser Hinsicht von den phosphorsauren Salzen letzterer Basis ab, die demnach mehr den Ammoniaksalzen correspondiren, während die phosphorsauren Salze der nicht flüchtigen Alkaloide in dieser Beziehung den phosphorsauren Salzen der anorganischen Basen näher stehen. Es zeigt diese Eigenthümlichkeit eine neue Beziehung zwischen den flüchtigen Basen an, wie deren schon so viele aufgefunden wurden, und es scheint dies eine Verschiedenheit in der Constitution der Glieder dieser Classe von den nicht flüchtigen Alkaloiden anzudeuten, wonach man die gegenwärtig noch in der Gesammtclasse der Alkaloide vereinigten Körper vielleicht einmal in mehrere Classen spalten wird. Dass eine genauere Untersuchung ganzer Salzreihen der organischen Basen dazu dienen kann, dieselben besser, als es bis jetzt möglich ist, zu classificiren, zeigen die hier angeführten Analysen; denn die Basen, deren Salze untersucht wurden, lassen sich als Repräsentanten dreier Classen betrachten in Bezug auf die Anzahl der Aequivalente von der Basis, welche sich mit einem Aequivalent Phosphorsäure vereinigten, um ein normales Salz zu bilden. Wenn nämlich Phosphorsäure unter ähnlichen Umständen mit Chinin, Brucin und Strychnin digerirt wird, so lösen sich 3, 2 oder 1 Aequivalent der respectiven Basen auf. Chinin, das 3 Aeq. Wasser vertritt, lässt sich demnach dem Bleioxyde vergleichen oder den schweren Metalloxyden im Allgemeinen. Brucin kann man mit den Alkalien vergleichen, die in ihren normalen Salzen 2 Aeq. Basis enthalten, während Strychnin, das unter gewöhnlichen Umständen nur 1 Aeq. Wasser vertritt, zu einer Classe gehört, die unter den anorganischen Basen kein Analogon besitzt. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI. S.* 55—61.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die in den Pflanzen enthaltene Luft, von Gardener. Die von Pflanzen eingeschlossene Luft fand Gardener aus 86,75 Stickstoff und 13,25 Sauerstoff bestehend. Aus einer Versuchsreihe, die derselbe angestellt hat, schliesst er, dass Pflanzen für die Luft, von der sie umgeben sind, nach den Regeln der Diffusion durchdringlich sind. Dieser Schluss, bemerkt Berzelius, dürfte im Grunde nicht bestritten werden, doch stimmt jenes Zahlenverhältniss nicht gut mit dem Diffusionsgesetze überein, sofern man nicht annimmt, dass der Sauerstoff fortwährend von der Pflanze absorbirt werde. Die Wurzeln dunsten nach des Verf. Versuchen ein mit 3—4 p. c. Sauerstoff gemengtes Stickgas aus. Berzelius fügt hinzu, dass sich die Stickstoffgehalte, die man dem von grünen Pflanzentheilen entwickelten Sauerstoffe oft beigemengt findet, vielleicht aus der Diffusion der Luft durch die Pflanze erklären lassen. (*Berzel. Jahresber.* 1848. *S.* 277.)

Analytische Stickstoffbestimmung, nach John Mitchell. Statt der von Peligot vorgeschlagenen Kalklösung durch Zucker soll man, weil diese sich leicht freiwillig und namentlich durch die Kohlensäure der Luft in ihrem Kalkgehalte ändert, eine schwache Aetznatronlauge von 1,018 spec. Gew. anwenden und übrigens, wie Peligot angegeben hat, verfahren, d. h. das nach der Varrentrapp-Will'schen Methode erhaltene Ammoniak in Schwefelsäure auffangen und den Rest der freien Schwefelsäure mit dieser Lauge sättigen. Die verbrauchte Menge an Alkali soll mittels eines Schuster'schen Alkalimeters, nicht mit der Burette, bestimmt werden. Das Kennzeichen der Neutralität soll statt der Bläuung von Lackmus die Farbenveränderung eines Campechenholzdecoctes sein, wovon wenige Tropfen der sauren Flüssigkeit eine gelblich-braune Farbe ertheilen, die durch die geringste Menge überschüssigen Alkali's schwarzblau wird. (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. of London*, 1848, *Vol. I. No. I. p.* 19.)

Pharmacie.

Ueber *Spiritus vini alkoholisatus*, von Dr. Mohr.

Mohr hat die verschiedenen Bereitungsweisen des alkoholisirten Weingeistes geprüft. Er nimmt die Veranlassung in dem Umstande, dass die neue preuss. Pharmakopöe das *Kali aceticum* als Entwässerungsmittel vorschreibt, eine Substanz, die sich nach Soubeiran zu diesem Zwecke nicht eignet. Die Resultate, die Soubeiran über diesen Gegenstand überliefert hat, sind folgende: Schwefelsaures Natron ist ungeeignet, essigsaures Kali wenig vortheilhaft, das Chlorcalcium durch die Kosten des zum Schmelzen nöthigen Brennmaterials und den Verlust an Weingeist unvortheilhaft. Als die beste Methode, den Weingeist zu alkoholisiren, empfiehlt Soubeiran eine vorläufige Behandlung mit kohlensaurem Kali und eine folgende mit Aetzkalk. Alle diese Resultate gelten indessen für die Darstellung von absolutem Weingeist.

Wenn es sich um die Darstellung eines nicht völlig wasserfreien Weingeistes, wie eines *Spiritus vini alkoholisatus* von 0,810—0,813 spec. Gew. handelt, so sind diese Ergebnisse der Untersuchungen

Soubeiran's auch nicht mehr in ihrem Umfange richtig, wie die folgenden Versuche Mohr's zeigen werden.

I. Versuch mit Potasche. 4 Unzen trocknes *Kali carbonicum* wurden mit 13 Unz. 2 Drachm. Spiritus von 0,839 spec. Gew. zusammengebracht. Die Masse erwärmte sich sehr schwach. Nach 4 St. zeigte der Spiritus ein spec. Gew. von 0,818 und behielt dieses auch am folgenden Tage. Er hatte eine gelbe Farbe angenommen, wurde nun destillirt und die ersten 3 Portionen, welche 10 Unz. 2 Drachm. wogen, hatten die spec. Gewichte 0,8205; 0,8215 u. 0,827. Diese Operation entsprach, wie diese Zahlen beweisen, nicht den Anforderungen der Pharmakopöe. Die drei Destillate von 10 Unz. 2 Drachm. zusammen wurden auf neue 4 Unz. Potasche gegeben und dadurch ein Weingeist von 0,813 erhalten. Erst nach zweimaliger Behandlung hatte demnach das kohlensaure Kali den Spiritus bis auf das niedrigste zulässige spec. Gew. gebracht.

II. Versuch mit Aetzkalk. 12 Unz. Weingeist von 0,839 wurden mit 2 Unz. Aetzkalk zusammengebracht. Nach 2 Tagen war der Kalk zu einem zarten Schlamme zerfallen. Die Destillation dieses Gemenges war nicht zu Ende zu führen. Das geräuschvolle Stossen fing schon an, ehe das Gemenge an der Oberfläche warm war. Die erste Portion Spiritus ging trüb über und hatte ein spec. Gew. von 0,817, war also zu schwach. Gegen Ende nahm das Stossen so zu, dass die Arbeit unterbrochen werden musste. Die Masse brennt auch leicht fest, das Destillat wird empyreumatisch, die Retorte berstet und viel Weingeist geht verloren.

III. Versuche mit Chlorcalcium. a) 12 Unz. eines Weingeistes von 0,865 spec. Gew. wurden mit $1^1/_2$ Unz. staubig trocknem Chlorcalcium erst hingestellt, dann destillirt. Es wurde erhalten:

1. Portion	0,8210	3. Portion	0,8250
2. -	0,8235	4. -	0,8600.

Diese Destillation ging sehr leicht im Wasserbade vor sich, und ohne alles Stossen. Die Destillate waren allerdings zu schwach, dagegen aber auch der angewendete Weingeist zu schwach, und die Quantität des Entwässerungsmittels nur halb so gross als in der Pharmakopöe vorgeschrieben ist.

b) 12 Unz. Weingeist von 0,840, also etwas schwerer als der officinelle *rectificatissimus*, wurden mit 2 Unzen Chlorcalcium digerirt und destillirt,

1. Portion	$1^1/_2$ Unzen	von	0,813
2.	$3^1/_2$	-	0,813
3.	2	-	0,815

hier waren die zwei ersten Portionen schon gut, und blos die dritte zu schwach.

c) 12 Unz. Weingeist von 0,840 wurden mit 3 Unz. Chlorcalcium destillirt.

1. Portion	3 Unzen		0,812
2.	2		0,812
3. -	5	-	0,812.

Hier standen alle drei Portionen in der Mitte des spec. Gewichts der Pharmakopöe und ein vollkommen genügendes Resultat war erlangt.

d) 12 Unz. Weingeist von 0,840 wurden mit 4 Unz. Chlorcalcium destillirt.

1. Portion 4 Unzen von 0,810
2. - 4 - - 0,810
3. - 2 - - 0,810.

Hier waren alle drei Portionen an die stärkste Gränze des spec. Gewichts vorgerückt.

e) 12 Unz. officineller *Sp. rectificatissimus* von 0,833 mit 1 Unz. Chlorcalcium destillirt. Es wurde erhalten:

1. Portion 5 Unzen 2 Drachm. 0,816
2. - 4 - 4 - 0,819
3. - 1 - - 0,826.

Keines erreichte das rechte spec. Gew.

f) 12 Unz. Weingeist von 0,833 wurden mit 2 Unz. Chlorcalcium destillirt.

1. Portion 7 Unzen 6 Drachm. 0,810
2. - 2 - 6 - 0,805.

Hier lag also das spec. Gew. an der stärksten Gränze und darüber hinaus.

IV. Versuch mit esssigsaurem Kali. a) 12 Unz. Weingeist von 0,840 wurden mit 3 Unzen geschmolzenem *Kali aceticum* destillirt.

1. Portion 4 Unzen 0,820
2. - 4 - 0,820
3. - 2 - 0,820.

Keine der drei Portionen hat das officinelle spec. Gew. erreicht. Da aber der Weingeist etwas schwächer war, als ihn die Pharmakopöe angiebt, so wurden

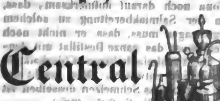
b) genau nach der Vorschrift der Pharmakopöe 12 Unz. Weingeist von 0,833 mit 3 Unz. trocknem *Kali aceticum* destillirt. Die ersten 9 Unz. des Destillats zeigten 0,813. Es wurde also hier das spec. Gew. der Pharmakopöe, aber nur an der schwächsten Gränze, erreicht.

Es ergeben sich nun aus diesen Resultaten folgende Schlüsse: 1) Wasserleeres *Kali carbonicum* ist nicht zur Darstellung von *Spir. vini alkoholisatus* von 0,810 spec. Gew. geeignet. 2) Aetzkalk ist durchaus unbrauchbar. 3) Chlorcalcium wirkt bei gleichem Gewichte stärker, und bei geringerem Gewichte ebenso stark als *Kali aceticum* und ist ihm in jeder Beziehung, selbst der des Preises, vorzuziehen. 4) 1/12 Chlorcalcium vom Weingeist (0,833) ist zu wenig, 1/6 ist genug, 1/6 zu viel, um das verlangte spec. Gew. zu erreichen. 5) Bei Weingeist von 0,840 ist 1/4 Chlorcalcium zu wenig, 1/4 genug, 1/3 mehr wie genug. 6) Die Vorschrift der Pharmakopöe erreicht nur die schwächste Gränze des spec. Gewichts. 7) Die entwässernde Kraft des Chlorcalciums ist doppelt so gross als die des essigsauren Kali's.

Da sich hiernach das Chlorcalcium als das günstigste Entwässerungsmittel zeigte, so macht Mohr noch darauf aufmerksam, dass, wenn man den Rückstand von der Salmiakbereitung zu solchem Zwecke benutzt, man dafür Sorge tragen muss, dass er nicht noch unzersetzten Salmiak enthält, weil sonst das ganze Destillat mit Ammoniak verunreinigt wird. Man kocht salmiakhaltigen Chlorkalk so lange mit Aetzkalk, als noch Ammoniak entweicht. Man macht das Chlorcalcium so trocken, dass es stäubt; das Schmelzen desselben ist überflüssig. (*Arch. d. Pharm.* 2. *R. Bd. LIV. S.* 295—299.)

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld** in Leipzig.

Pharmaceutisches



Central Blatt.

27. September 1848. № 44.

Reduction: Dr. W. Knop.

Chemie.

Ueber das Terpin, von C. List.

Mit dem Namen **Terpin** bezeichnete Berzelius (Jahrsb. 1848. S. 440) die Substanz, welche man bisher Terpentinkamphor und Terpentinölhydrat genannt, und unter der ersten Benennung oft mit dem aus Terpentinöl durch Einwirkung von Salzsäure entstehenden Körper verwechselt hat. List hat diese Substanz, über welche in neuerer Zeit Wiggers arbeitete, weiter untersucht und gefunden, dass das **Terpin** $C_{20}\ H_{22}\ O_6$ sich bei Behandlung mit trocknem Salzsäuregas in eine Verbindung $C_{20}\ H_{18}\ Cl_2$, und beim Kochen seiner Lösung in Wasser mit geringen Mengen Säuren, in die schon früher von Wiggers erhaltene Verbindung $C_{20}\ H_{17}\ O$, die der Verfasser **Terpinol** nennt, verwandelt. Durch Destillation des von Krystallwasser befreiten Terpins $C_{20}\ H_{20}\ O_4$ mit verglaster Phosphorsäure, und bei wiederholter Destillation der Chlorverbindung für sich, erhält man einen den Kamphenen isomeren Kohlenwasserstoff $C_{20}\ H_{16}$.

Das Terpin ist dieselbe Substanz, die zuerst von Geoffroy in seiner *materia medica* erwähnt, 1820 von Buchner, später von Trommsdorff, als zufälliges Product von lange aufbewahrtem Terpentinöl oder von Terpentinölgemischen beobachtet, und, durch ähnliche Umstände erhalten, noch später von Dumas und Peligot analysirt wurde. Diese Chemiker fanden auch die Zusammensetzung dieses Körpers =

C_{20} H_{22} O_6. Blanchet und Sell beschrieben in ihrer Abhandlung über flüssige Oele aus lange Zeit auf 50° erwärmtem Terpentinöl abgesetzte Krystalle, deren Zusammensetzung sie = C_{20} H_{20} O_4 fanden. Dieselben Chemiker gaben an, dass diese Krystalle bei 150° schmelzen, sich zwischen 150 und 155° verflüchtigen und auf glühenden Kohlen und in der Lichtflamme, ohne sich zu entzünden, verdunsten. Auch diese Substanz ist, nach List, Terpin (das durch Trocknen Wasser verloren hat), alle übrigen Eigenschaften, mit Ausnahme der eben genannten, stimmen mit dem von ihm beobachteten überein.

Hertz hat die erste Vorschrift zur Darstellung der jetzt Terpin benannten Substanz gegeben, sein Product hatte auch nach Mitscherlich's Analyse die Zusammensetzung C_{20} H_{22} O_6. Die zweckmässigste Bereitungsweise dieser Substanz ist die, welche bald nachher von Wiggers gegeben und von dem Verf. zur Darstellung seines Materials benutzt wurde.

Endlich findet sich eine Angabe von Deville, die indessen nicht durch Analysen belegt ist, dass er eine mit der in Rede stehende isomorphe und isomere Verbindung aus Citronöl und Bergamottöl dargestellt habe. Bei der Behandlung einer dieser 3 Substanzen mit Chlorwasserstoffgas soll nach ihm eine feste Verbindung C_{20} H_{16} + 2 ClH entstehen, aus welcher mittels Kaliums Citronöl regenerirt werde.

Darstellung des Terpins, C_{20} H_{22} O_6, nach Wiggers. 2 Pfd. Terpentinöl wurden mit 250 Grm. Salpetersäure von 1,3 und 125 Grm. Alkohol von 80 pC. in einem ziemlich weiten Gefässe von durchsichtigem Glase gemischt und einer mittleren Temperatur von + 15° ausgesetzt; täglich wurde das Gemisch mehrmals durchschüttelt. Nach dem ersten Durchschütteln hatte die untere Schicht der Flüssigkeit, welche die Salpetersäure und den Alkohol enthielt, eine gelbliche Farbe angenommen, während die obere vollkommen farblos geblieben war; allmälig nahm aber auch das Terpentinöl eine tief hyazinthrothe Färbung und einen anderen, dem der Tulipa suaveolens ähnlichen Geruch an. Nach 24 Tagen zeigte sich die erste Spur von Krystallbildung auf der Berührungsfläche beider Schichten. — Durch das Umschütteln wird die Bildung des Terpins sehr beschleunigt; in einem anderen Gemenge, welches weniger häufig durchschüttelt wurde, trat die Krystallisation fast doppelt so spät ein. Das Licht scheint, nach List, die Bildung dieser Krystalle schnell hervorzurufen, doch verschwinden die Krystalle nachher und wahrscheinlich nur in Folge eintretender Erwärmung, worauf sie sich nach einigen Tagen vollkommen ausgebildet wieder herstellen.

So wie die Krystalle zuerst erhalten werden, sind sie noch gefärbt. Die Färbung, welche beim Stehen an der Luft noch zunimmt und ins Braune verläuft, rührt von einer Verunreinigung her; das reine Terpin ist vollkommen farblos. Um es in reinem Zustande zu erhalten, lässt man die Mutterlauge von den Krystallen abtropfen, und legt sie alsdann zwischen Fliesspapier, um sie so viel als möglich von den anhaftenden Flüssigkeitstheilchen zu befreien. Hierauf werden die zerriebenen Krystalle in erwärmtem Al-

kohol aufgelöst, welcher das Terpin in so grosser Menge aufnimmt, dass nach dem Erkalten die heiss gesättigte Lösung zu einem krystallinischen Magma erstarrt. Die ausgeschiedene Krystallmasse pflegt schon farblos zu sein, während die braune Mutterlauge das anhängende Oel und die Säure zurückhält; nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhält man das Terpin vollkommen rein.

Eigenschaften des Terpins. Das Terpin hat eine sehr grosse Neigung zum Krystallisiren. Die Krystalle sind gerade geschobene vierseitige Prismen, welche an den Enden durch vier, gegen die Seitenflächen gesetzte Flächen zugespitzt sind. Gewöhnlich sind die kleineren, selten die grösseren Zuspitzungskanten gleichwinklig abgestumpft, womit Abstumpfungen der kleineren Prismenkanten verbunden zu sein pflegen. Hiernach gehören die Krystallformen einem orthorhombischen Systeme an, und die Zuspitzungsflächen werden als Flächen des primären Rhombenoctaeders gelten dürfen.

Das durch Auskrystallisiren aus Wasser oder Alkohol erhaltene reine Terpin ist in kaltem Alkohol; Aether, fetten und flüchtigen Oelen ziemlich leicht löslich, von heissem Alkohol wird es in so grosser Menge aufgenommen, dass die Lösung beim Erkalten durch die schnelle Krystallisation erstarrt. (Nach Blanchet und Sell wird es von 200 Theilen kalten und 22 Theilen kochenden Wassers gelöst). Mässig concentrirte wässerige Salzsäure löst es vollständig auf, Salpetersäure wirkt in der Kälte ebenfalls nur als Lösungsmittel, beim Erwärmen tritt bei einer gewissen Temperatur eine plötliche Oxydation ein, welche durch eine heftige Entwickelung von Stickoxydgas angedeutet wird, die noch nach dem Entfernen vom Feuer längere Zeit andauert. Von krystallisirbarer Essigsäure wird das Terpin in sehr reichlicher Menge gelöst, und krystallisirt beim Verdunsten unverändert heraus. Mit Schwefelsäurehydrat zergeht es zu einer zähflüssigen gelbrothen Masse von eigenthümlichem Geruche; wird diese erhitzt, so tritt Entwickelung von schwefliger Säure und Verkohlung ein. —

Das Terpin sublimirt, aber nur so lange, als sich noch Wasserdämpfe entwickeln, in langen Nadeln; man kann die Sublimation durch Wasserdampf, den man durch den Tubulus in die Retorte, worin es erhitzt wird, leitet unterhalten. Auch verflüchtigt es sich mit dem Wasserdampfe, wenn man seine Lösung kocht.

Constitution des Terpins. Das Terpin $C_{20}H_{22}O_{6}$ schmilzt nach Wiggers unter Verlust von 2 Atomen Wassers, das dampfförmig entweicht; dieses Wasser ist nach dem Verfasser als Krystallwasser zu betrachten, weil schon beim Trocknen der Substanz über Schwefelsäure, ohne dass die Form der Krystalle sich ändert, eine 2 At. Wasser entsprechende Menge (9,423 Vers. 9,464 Rechng.) verloren ging.

Geschmolzenes Terpin, $C_{20}H_{20}O_{4}$, zuerst von Wiggers dargestellt und analysirt, ist, wie aus den so eben angeführten Thatsachen hervorgeht, mit dem über Schwefelsäure getrockneten identisch. Krystalle von Terpin werden beim Trocknen über Schwefel-

säure porcellanartig. WIGGERS hat den beim Schmelzen von Terpin bleibenden Rückstand als eine krystallinische milchweisse Masse beschrieben. Es schmilzt nach LIST's Versuchen, abweichend von den Angaben SELL's und BLANCHET's (150°), bei 103°, es erstarte bei 91°. Wird geschmolzenes Terpin schnell abgekühlt und dabei der Zutritt von Feuchtigkeit abgehalten, so kehrt es nicht wieder in den krystallinischen Zustand zurück, sondern bildet nach dem Erkalten eine durchsichtige zähe Masse. Ungestört und vor zutretender Feuchtigkeit geschützt, verharrt es in diesem Zustande mehrere Tage lang; wird es aber mit einem spitzen Gegenstande berührt, so geht von dem berührten Puncte der Anfang einer concentrisch strahligen Krystallisation aus, welche sich allmälig durch die ganze Masse fortsetzt. Erwärmung auf 36°, sowie Zutritt von Feuchtigkeit bewirken ebenfalls die Rückkehr in den krystalliniscen Zustand; ein blosses Anhauchen reicht hin, um eine dünne Schicht amorphen Terpin's krystallisiren zu lassen. Ebenso wirken Dämpfe von Aether und Alkohol, am auffallendsten aber ein Tropfen Wasser, Alkohol oder Aether, ein Verhalten, das in ganz gleicher Weise von HELDT (s. Centralbl. 1847 S. 856.) beim Santonin beobachtet wurde.

Das von Krystallwasser befreite Terpin zieht augenblicklich Feuchtigkeit an und dehnt sich dabei so sehr aus, dass nicht nur Proberöhren von dünnem Glase, in denen es geschmolzen war, mit Leichtigkeit dadurch gesprengt werden, es war sogar im Stande, einen kleinen Porcellantiegel von mässig dicken Wänden mitten auseinander zu treiben.

Nach BLANCHET und SELL fängt das Terpin ohne Krystallwasser zwischen 150° und 155° an zu sieden und verflüchtigt sich unzersetzt und vollständig. Diese Verflüchtigung findet in dieser Weise jedoch nur in einem offenen Gefässe statt; in einer Retorte sublimirt das Terpin nur so lange, als beim Steigen der Temperatur ein Luftstrom unterhalten wird, nachher sieht man das entwickelte Gas innerhalb des Bauches der Retorte zu kleinen Krystallflitterchen krystallisiren, welche theils in rotirender Bewegung erhalten werden, theils in die siedende Flüssigkeit zurückfallen. Eine Vermehrung des Sublimats findet dabei nicht statt, es kriecht aber die geschmolzene Masse in dem Grade an den Wänden in die Höhe, dass sie sich bis tief in den Hals der Retorte hinabzieht.

Terpinol nennt LIST die Verbindung C_{20} H_{17} O, welche zuerst von WIGGERS bei Behandlung von Terpin mit conc. Iodwasserstoffsäure erhalten, von demselben analysirt und von der angegebenen Zusammensetzung befunden wurde. LIST hat gefunden, dass nicht gerade die Iodwasserstoffsäure, sondern überhaupt die geringste Menge einer beliebigen Säure eine unbegränzte Menge Terpin in Terpinol umzuwandeln vermag.

Fügt man zu der heissen Lösung des Terpin's in Wasser einen Tropfen Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure, so scheint augenblicklich keine Einwirkung vorzugehen; wird aber die Flüssigkeit von Neuem erhitzt, so trübt sie sich und der charakteristische

Geruch des Terpinols tritt auf; beim Kochen wird sie wieder klar, und das Terpinol verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Man löste 11 Grammen vollkommen reines Terpin in siedendem Wasser — auch nicht der geringste Geruch von Terpinol war dabei zu bemerken — und fügte einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure hinzu; das sich bildende Terpinol wurde abdestillirt, und als davon nichts mehr überging, der Inhalt des Kolbens langsam verdunsten gelassen: es waren kaum noch Spuren zurückgebliebenen Terpin's zu erkennen. Mit welcher Leichtigkeit das Terpin in Terpinol übergeführt wird, geht daraus hervor, dass in Flüssigkeiten, welche blauem Lackmuspapier keine deutliche Röthung mehr ertheilen, beim Kochen mit Terpin durch den Geruch des Terpinols die Anwesenheit der freien Säure noch mit Sicherheit erkannt werden kann. Umgekehrt wird durch das Kochen mit verdünnten Säuren die Gegenwart des Terpins nachgewiesen.

In geringerem Maasse üben auch organische Säuren (Essigsäure, Weinsäure, Benzoësäure), ja selbst schweflige Säure diese Wirkung aus, nur muss man mit diesen Säuren das Erhitzen längere Zeit fortsetzen, bis die Einwirkung eintritt. Saure Salze verhalten sich genau wie die freien Säuren, mit saurem schwefelsaurem Kali tritt sogleich, mit zweifach-weinsaurem Natron nach längerem Kochen die Bildung des Terpinols ein. Versuche, ob auch Kohlensäure und Borsäure auf das Terpin wirken, gaben jedoch ein negatives Resultat. —

Eigenschaften des Terpinols. Das auf diese Weise dargestellte Terpinol besitzt die von Wiggers angegebenen Eigenschaften. Sein Geruch ist, namentlich in grösserer Verdünnung, lieblich, dem der Hyazinthe ähnlich; sein Siedepunct lag bei 168°, das specifische Gewicht fand sich zu 0,852. Die von List angestellten Analysen der sorgfältig gereinigten Substanz stimmen mit denen von Wiggers überein.

Eine Verbindung C_{20} H_{18} Cl_2 hat List erhalten, als er trockenes Chlorwasserstoffgas durch aufgehäuftes Terpin oder durch Terpinol hindurchströmen liess. Sie entsteht gleichfalls, wenn man Terpinol mit mässig conc. Salzsäure mischt, oder Terpin darin löst. In allen diesen Fällen erhält man die Chlorverbindung krystallisirt, worauf sie durch Umkrystallisiren aus kaltem Weingeist gereinigt wird.

Eigenschaften der Chlorwasserstoffverbindung. Sie stellt, aus Weingeist krystallisirt, stark perlmutterglänzende dünne verlängerte Blätter dar, die sich beim Kochen mit Weingeist unter Freiwerden von Salzsäure zersetzen. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser wird sie in Terpinol und Salzsäure zerlegt.

Wiggers hat ein flüssiges Oel von der Zusammensetzung C_{20} H_{17} Cl beschrieben, das er erhielt, als er Terpin so lange mit Chlor behandelte, bis es flüssig geworden war, und diese Flüssigkeit von der wässrigen Salzsäure trennte und destillirte. Dieses Product ist nach List ein Gemenge von Terpinol mit der Chlorwasserstoffverbindung C_{20} H_{18} Cl_2.

Die Analyse der durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigten Chlorverbindung führte zu der oben bereits angegebenen Formel. Wie sich aus der, zur Vergleichung unten mit angeführten Analyse von BLANCHET und SELL ergiebt, ist der Körper mit der von Diesen wie von DUMAS analysirten festen Chlorwasserstoffverbindung des Citronenöls isomer, jedoch zeigt er in seinen äusseren Eigenschaften einige Verschiedenheit; er bildete stets feine lange Blätter, jene aber kleine rhombische Tafeln; die Chlorverbindung des Citronöls ist in Alkohol wenig löslich, während die aus Terpin gebildete sich in kaltem Alkohol von 80 p. c. in sehr beträchtlicher Menge auflöst. Auch in dem Schmelzpuncte unterscheiden sich beide; BLANCHET und SELL geben den der Citronenölverbindung zu 43° an, der des Chlorwasserstoff-Terpin's fand sich bei 50°, der Erstarrungspunct bei 46°.

				Citronenölverbindg.
C	57,085	20	57,475	57,78
H	8,719	18	8,603	8,81
Cl	34,457	2	33,922	33,38
	100,261		100,000	99,97

Wie es scheint existirt eine dieser Chlorwasserstoffverbindung entsprechende Iodwasserstoffverbindung, die auf ähnliche Weise mittels Iodwasserstoffsäure dargestellt zu werden versucht wurde. Sie scheint viel leichter zersetzbar zu sein.

Kohlenwasserstoffe C_{20} H_{16}. Ein den Kamphenen isomeres Oel erhielt der Verf., als die oben genannte WIGGERS'sche Flüssigkeit in einem Oelbade destillirt wurde. Es entwickelte sich eine bedeutende Menge von Chlorwasserstoffgas. Nachdem die Destillation mehrmals wiederholt worden, und das letzte Destillat durch Aetzkalk von dem beigemengten Chlorwasserstoffgase gereinigt war, bildete dieses ein leicht bewegliches, stark lichtbrechendes Oel von erfrischendem, dem Rosmarinöl ähnlichem Geruche, dessen Analyse folgende Zahlen gab:

C	87,787	20	88,27
H	11,911	16	11,73
	99,698		100,00

Beim Sättigen mit Chlorwasserstoff bildet dieses Oel keine feste Verbindung, und eben so wenig entstand beim Vermischen mit Salpetersäure und Alkohol daraus Terpin. Auch bei Behandlung von Terpin mit Phosphorsäure bildet sich ein hierhergehöriges Oel, wahrscheinlich dasselbe, welches soeben beschrieben wurde. Wird nämlich von Krystallwasser befreites Terpin mit verglaster Phosphorsäure erhitzt, so destillirt eine Flüssigkeit über, welche auch nach dem Erkalten flüssig bleibt, aber noch Terpin beigemischt enthält. Nach fünfmal wiederholter Destillation erhielt man ein dem durch die Zersetzung der Chlorverbindung entstandenen Kamphene sehr ähnliches Oel, welches bei der Analyse dieselben Resultate wie das vorige gab:

C	87,899	20	88,27
H	11,940	16	11,73
	99,839		100,00

(*Ueber das sogenannte Terpentinölhydrat, Inauguraldissertation von C. List. Göttingen,* 1848).

Ueber das Chlorocarbethamid, von Malaguti.

Die Bemerkung Gerhardt's (s. dies. Jahrg. S. 666), dass das Chloracetamid und Chlorocarbethamid eine und dieselbe Substanz seien, hat vollkommen ihre Richtigkeit, wenn diese Substanz mit flüssigem Ammoniak dargestellt ist. Anders verhält es sich mit derjenigen, welche man mittels trocknen Ammoniaks enthält. Diese letztere ist aber gerade die, welche Malaguti analysirte, wie man leicht beim Lesen seiner Abhandlung findet.

Die Uebereinstimmung der Analysen von Chlorocarbethamid lässt über die Existenz dieser Substanz keinen Zweifel, und ausserdem ist auch ihr Schmelzpunct von dem des Chloracetamids verschieden. Ferner haben auch die beiden Ammoniaksalze, in welche man das Chloracetamid und Chlorocarbethamid verwandeln kann, so viele verschiedene Eigenschaften, dass sie nicht mit einander verwechselt werden können. Das chlorocarbethamsaure Ammoniak bildet stets fettig anzufühlende Schuppen, während das chloressigsaure schöne Prismen darstellt.

Wenn man es für zulässig hält, nach allen Analysen Malaguti's, noch ein Atom Sauerstoff mehr in der alten Formel des Carbethamids anzunehmen, so ist es leicht, die Bemerkung Gerhardt's mit den Thatsachen in Einklang zu bringen. Denn die von Malaguti gefundenen Zahlen, das Mittel aus den analytischen Resultaten, sind 15,48 Kohlenstoff, 1,64 Wasserstoff, 65 Chlor u. 10,15 Stickstoff. Diese Zusammensetzung stimmt gleich gut mit den beiden Formeln:

I. $C_{10}\ H_{6}\ Cl_{7}\ N_{3}\ O_{4}$ und

II. $C_{10}\ H_{4}\ Cl_{7}\ N_{2}\ O_{4}$.

Vergleicht man die nach beiden Formeln berechneten Procentzahlen mit den von Malaguti gefundenen, so hat man:

	Gefunden.	1. Formel.	2. Formel.
C	15,48	15,41	15,79
H	1,64	1,65	1,54
Cl	65,00	64,97	64,00
N	10,15	10,82	10,80

Die Formel mit 4 Aeq. Sauerstoff enthält aber die Elemente von 2 At. Chloracetamid, nebst denen eines Körpers, der sich bei Gegenwart von Wasser wahrscheinlich nicht würde gebildet haben. Mit trocknem Ammoniak giebt der Perchlorkohlensäureäther:

2 Aeq. Chloracetamid	$= C_{8}\ Cl_{6}\ H_{4}\ N_{2}\ O_{4}$
Einen nicht isolirten Körper	$= C_{2}\ Cl\ H_{2}\ N$
Chlorocarbethamid	$= C_{10}\ Cl_{7}\ H_{6}\ N_{3}\ O_{4}$

Mit flüssigem Ammoniak bilden sich, indem 4 At. Wasser aufgenommen werden:

2 Aeq. Chloracetamid = $C_8\ Cl_6\ H_4\ N_2\ O_4$
1 Aeq. ameisens. Ammoniak = $C_2\ H_5\ N\ O_4$
1 Aeq. Salzsäure = $Cl\ H$

$= C_{10}\ Cl_7\ H_{10}\ N_3\ O_8 + 4\ HO.$

Es ist in der That schon in Malaguti's Abhandlung angegeben, dass man unter den Producten, welche flüchtiges Ammoniak mit Perchlorkohlensäureäther bildet, ameisensaures Ammoniak findet.

Es ist nun gewiss, dass Gerhardt weiter nichts als das Product der Einwirkung vom flüssigen Ammoniak hat untersuchen können, da nur das auf solche Weise bereitete Präparat an verschiedene Chemiker vertheilt wurde, weil man, um das mittels trocknen Ammoniaks dargestellte Product zu erhalten, eine Quantität von mindestens 150 Grm. Perchlorkohlensäureäther opfern muss. Auf nassem Wege erhielt man dagegen viel leichter eine grössere Menge des Productes.

Da nun hieraus hervorging, dass die Wirkung des Ammoniaks auf den Perchlorkohlensäureäther verschieden ist, je nachdem man flüssiges oder trocknes Ammoniak anwendet, so wurden in dieser Beziehung auch noch andere Aetherarten geprüft. Es zeigte sich in der That, dass auch das auf nassem Wege dargestellte Chloroxetamid nichts Anderes als Chloracetamid ist.

Es scheint hiernach ausgemacht zu sein, dass, wenn alle bekannten Perchloräther mit flüssigem Ammoniak direct Chloracetamid geben, einige unter ihnen mit trocknem Ammoniak eine Verbindung von Chloracetamid mit einem Körper liefern, der sich, aller Wahrscheinlichkeit nach, bei Gegenwart von Wasser nicht bilden konnte. (*Compt. rend. T. XXVII. p.* 188—190.)

Ueber die latente Wärme der Dämpfe, von Th. Andrews.

Seitdem Black die ersten Lehren über die latente Wärme gab, haben sich manche ausgezeichnete Naturforscher mit diesem Gegenstande beschäftigt. In neuester Zeit haben Regnault, Fabre und Silbermann in diesem Gebiete gearbeitet. Andrews hat eine Reihe von Versuchen angestellt, um allgemeinere Relationen zwischen den Dämpfen verschiedener Flüssigkeiten zu ermitteln, wie dieses schon früher von Ure, Despretz, Brix, Fabre und Silbermann geschehen ist.

Andrews hat den Dampf von Flüssigkeiten in eine sehr dünne Glaskugel, die mit einem Schlangenrohre versehen war, geleitet. Die Menge der verdunsteten Flüssigkeit wurde durch nachherige Wägung dieses Aparates mit und ohne verdichtete Flüssigkeit bestimmt. Das Wasser, welches die Dämpfe abkühlte, wurde 1—2° unter die Temperatur der umgebenden Luft abgekühlt. (In Bezug auf die weiteren Vorsichtsmaassregeln und zu vermeidenden Fehlerquellen, vergl. m. das Original, das eine Abbildung des Apparates enthält).

Die Siedepuncte der zu den Versuchen dienenden Flüssigkeiten wurden sorgfältig bestimmt. Die Flüssigkeiten wurden in einer Glasretorte durch eine sehr kleine Spiritusflamme erhitzt, und wo es die Natur der Flüssigkeit erlaubte, brachte man etwas Quecksilber in die Retorte. Das Thermometer reichte bis dicht über den Spiegel der Flüssigkeit, und wurde durch den Dampf erwärmt. Die spec. Wärme bestimmte der Verfasser zum Theil durch besonders angestellte Versuche. Die erhaltenen Resultate sind:

	Siedepunct in Graden C.	Bei Barometerst. in engl. Zoll.	Spec. Wärme.	Nach.	Latente Wärme für 1 Grm.	Latente Wärme für 1 Liter.
Wasser	100,0	29,92	1,000		535,90	318,3
Weingeist	77,9	29,90	0,617	ANDREWS	202,40	324,2
Brom	58,0	29,90	0,107	ANDREWS	45,60	269,6
Phosphorchlor, $P\,Cl_3$	78,5	30,20	0,209	REGNAULT	51,42	244,4
Zinnchlorid $Sn\,Cl_2$	112,5	29,60	0,148	ANDREWS	30,53	253,5
Schwefelkohlenstoff	46,2	30,30	0,319	REGNAULT	86,67	254,9
Aether	34,9	29,61	0,517	ANDREWS	90,45	268,2
Iodäthyl	71,3	29,90	—	—	46,87	254,7
Oxaläther	184,4	30,70	0,457	ANDREWS	72,72	291,4
Essigäther	74,6	30,00	0,474	ANDREWS	92,68	287,9
Ameisenäther	54,3	30,00	0,485	ANDREWS	105,30	290,3
Methylalkohol	65,8	30,20	0,613	ANDREWS	263,70	303,5
Iodmethyl	42,2	29,60	0,158	—	46,70	252,8
Essigs. Methyloxyd	55,0	30,00	0,470	—	110,20	303,6
Ameisens. Methyloxyd	32,9	29,60	0.470	—	117,10	282,8.

Es geht aus der Betrachtung dieser Zahlen hervor, dass allerdings einiger Zusammenhang zwischen dem Volum und den latenten Wärme existirt, doch fehlen zu einer genauen Ermittelung desselben noch manche Data. Man hat angenommen, dass die latente Wärme von gleichen Volumen Dampf verschiedener Flüssigkeiten dieselbe sei. So einfach und allgemein scheint der Zusammenhang indessen nach diesen Resultaten nicht zu sein, die Regel mag vielleicht nur unter gewissen noch zu ermittelnden Bedingungen gelten. Denn es ist zu bemerken, dass die oben gegebenen Zahlen für gleiche Volumina bei verschiedenen Temperaturen (den respect. Siedepuncten) gelten, während man sie für einen besseren Vergleich bei gleichen Temperaturen hätte bestimmen müssen. Auch kommt dabei die Unsicherheit in der Molecularconstitution der Dämpfe, sobald sich die Flüssigkeiten den Siedepuncten nähern, in Betracht, wie diese namentlich aus den Arbeiten CAHOURS bekannt sind. (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. of London*. 1848 *Vol. I. Nro. I. p.* 27—41).

Ueber die Kaffeegerbsäure, von FR. ROCHLEDER.

Aus den Arbeiten von PAYEN und ROCHLEDER über den Kaffee ergiebt sich für die Kaffeegerbsäure ein und dieselbe procenti-

sche Zusammensetzung. PAYEN hat danach die Formel C_{14} H_8 O_7, ROCHLEDER die Formel C_{16} H_9 O_8 aufgestellt. Beide Formeln lassen sich in der That, wie die nachfolgenden Zahlen zeigen, aus fast genau übereinstimmenden procentischen Zahlenverhältnissen der Bestandtheile ableiten.

C	14	56,8	16	56,8
H	8	5,4	9	5,3
O	7	37,8	8	37,9
		100,0		100,0.

ROCHLEDER hat nun, um entscheiden zu können, welche dieser beiden Formeln die richtige ist, Verbindungen der Kaffeegerbsäure, die er auf eine andere Weise wie früher darstellte, untersucht und gefunden, dass die Formel PAYEN's C_{14} H_8 O_7 die richtige ist.

Kaffeegerbs. Bleioxyd, C_{42} H_{24} O_{21} + 5 PbO. Getrocknete und gepulverte Kaffeebohnen wurden mit Weingeist von 60 p. c. ausgekocht. Die gelbe abfiltrirte Flüssigkeit wurde, noch heiss, mit einer Lösung von Bleizucker in Weingeist vermischt und der Niederschlag auf dem Filter mit Weingeist ausgewaschen. Hierauf wurde er mit Weingeist angerührt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die vom Schwefelblei abfiltrirte, von Schwefelwasserstoff befreite Lösung in eine grosse Menge alkoholischer Bleizuckerlösung gegossen. Der eigelbe Niederschlag wurde mit Weingeist ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Die Analyse desselben ergab:

C	25,00	42	=	3150,0	25,16
H	2,25	24	=	300,0	2,39
O	16,89	21	=	2100,0	16,76
PbO	55,87	5	=	6972,6	55,69
	100,00			12522,6	100,00.

Kaffeegerbsaures Bleioxyd, C_{42} H_{21} O_{21} + 4 PbO. Dieses zweite Bleisalz der Kaffeegerbsäure wurde auf folgende Art dargestellt: Getrocknete und gepulverte Kaffeebohnen wurden mit stark wasserhaltigem Weingeiste (kalt) ausgezogen, die filtrirte, stark gelbe Lösung mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade zur Syrupdicke verdampft, mit wasserfreiem Weingeiste vermischt, vom entstandenen Niederschlage abgegossen, filtrirt, der Alkohol im Wasserbade verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, die trübe Flüssigkeit, die trüb durch's Filter geht, mit ein paar Tropfen Bleizuckerlösung versetzt und filtrirt. Die klare filtrirte Flüssigkeit wurde in eine überschüssige Menge einer siedenden wässrigen Bleizuckerlösung gegossen, nach dem Erkalten der Niederschlag abfiltrirt, und mit kaltem Wasser abgewaschen. Bei 100° getrocknet nimmt der gelbe Niederschlag einen Stich ins Grüne an. Zwei, zu verschiedenen Malen auf diese Art dargestellte Niederschläge gaben bei der Analyse folgende Resultate:

C	28,15	28,49	42	—	3150	28,30
H	2,53	2,63	24	—	300	1,69
O	18,65	19,37	21	—	2100	28,90
PbO	50,67	49,51	4	—	5578	50,11
	100,00	100,00			11128	100,00.

Diese Analysen stimmen mit den in den früheren Abhandlungen des Verf. (Centralbl. 1847. S. 66 u. 913) enthaltenen Formeln insofern überein, als die Zusammensetzung der organischen Substanz nach Abzug des Bleioxyds oder Baryts Zahlen giebt, die zwischen denen in der Mitte liegen, welche den Formeln $C_{14} H_8 O_7$ und $C_{14} H_6 O_5$ entsprechen.

Die Analyse derselben beweist, dass ganz oder theilweise zwei Aequivalente Wasser aus der Kaffeegerbsäure ausgetrieben und durch Bleioxyd vertreten werden können. Die Kaffeegerbsäure wäre demnach eine zweibasische Säure, was durch das von Payen beschriebene kaffeegerbsaure Kali-Caffeïn bekräftigt wird. Davon ist auch die Schwierigkeit abzuleiten, die Verbindungen der Kaffeegerbsäure mit Bleioxyd frei von einem Gehalte an Kalk, Bittererde oder Kali zu bekommen.

Die Zusammensetzung der Kaffeegerbsäure $= C_{14} H_8 O_7$ kommt sehr nahe mit der Formel des Catechin $= C_{14} H_7 O_7$ überein, und der Verf. hat schon in einer früheren Abhandlung (Centrbl. 1847. S. 915) auf die Aehnlichkeit mehrerer Reactionen aufmerksam gemacht. Die Kaffeegerbsäure enthält ebenso viele Aequivalente Kohlenstoff, wie die der Familie der Rubiaceen angehörige Chinasäure $= C_{14} H_{12} O_{12}$.

Die Entstehung der Viridinsäure $= C_{14} H_7 O_8 = C_{14} H_6 O_7 + HO$ aus der Kaffeegerbsäure erklärt sich sehr einfach durch Aufnahme von Sauerstoff und Austreten von einem Aequivalente von Wasserstoff: $C_{14} H_8 O_7 + O_2 = C_{14} H_7 O_8 + HO$.

Nach der hier gegebenen Berichtigung sind nunmehr die in den Caffeïn enthaltenden Pflanzen vorkommenden Säuren folgende:

Kaffeegerbsäure $= C_{14} H_8 O_7 = (C_{14} H_6 O_5 + 2\ HO)$?
Viridinsäure $= C_{14} H_7 O_8 = C_{14} H_6 O_7 + HO$
Boheasäure $= C_7 H_6 O_6 = C_7 H_3 O_4 + 2\ HO$.

Sie können als Oxydationsstufen eines gemeinsamen Radicals $(C_7 H_3)$ betrachtet werden, und ihre Formel würde dann sein: $2 (C_7 H_3) + O_5$; $2 (C_7 H_3) + O_7$; $C_7 H_3 + O_4$.

Da von der Boheasäure nur ein Salz einmal erhalten werden konnte, das die Formel $C_7 H_3 O_4$ PbO hatte, alle anderen aber um ein Aequivalent Wasser mehr enthielten, so ist es möglich, dass die Boheasäure durch die Formel $C_7 H_4 O_5 + HO$ ausgedrückt werden muss, und nicht $C_7 H_3 O_4 + 2\ HO$ ist. Es würde dann die Kaffeegerbsäure sein $2 (C_7 H_4) + O_7$, die Boheasäure $C_7 H_4 + O_5$.

Die Viridinsäure und Kaffeegerbsäure stehen in ähnlicher Beziehung zu einander, wie die Salicylsäure und die salicylige Säure u. m. a. Die Kaffeegerbsäure könnte man daher auch viridinige Säure nennen.

Ihre Fähigkeiten, Silbersalze zu metallischem Silber zu reduciren, Sauerstoff anzuziehen, besonders bei Gegenwart von Basen, sich mit Kali, Natron u. s. w. bei Zutritt der Luft braun zu färben; unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs, machen die Kaffeegerbsäure zum Aldehyd der Viridinsäure. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI. S.* 35—39.)

Ueber die Reactionen des Pflanzensaftes, von Payen und von Gaudichaud.

Wir haben S. 641 d. Jahrg. eine Abhandlung über die Reactionen der thierischen Flüssigkeiten von Andral aufgenommen, deren Inhalt die Verff. zu den nachfolgenden Erörterungen veranlasste.

Das Gemenge der Säfte von verschiedenen Theilen der Pflanzen reagirt jedenfalls in den meisten Fällen sauer. Soll indessen eine Betrachtung der Natur der Pflanzenflüssigkeiten zu etwas führen, so muss man die Säfte der einzelnen Organe, ja selbst die einzelner Zellen für sich prüfen.

Einige der merkwürdigsten Thatsachen, welche in dieser Hinsicht von Payen selbst dargethan und in seiner 5ten Abhandlung: „Ueber die Zusammensetzung und Entwickelung der Pflanzen" (*Recueil des Savants étrang. T. IX. p.* 77) beschrieben wurden, sind folgende:

Die Blätter mehrerer Gruppen aus der Familie der Urticeen enthalten in besonderen Zellen, die oftmals durch eine die anderen Zellen um das Zehn- bis Zwanzigfache übertreffende Grösse ausgezeichnet sind, warzenförmige Kalkconcretionen, welche von dünnen Membranen eingeschlossen und von einem unter der Oberhaut befestigten Stielchen unterstützt sind. Es ist eine merkwürdige Eigenschaft dieser Zellen, dass sie aus den sauren Flüssigkeiten, die sie ringsum umgeben, kohlensauren Kalk abzuscheiden vermögen, den jene Flüssigkeiten sogleich wieder lösen, wenn man ihnen die Zellen beim Durchschneiden öffnet.

Die Blasen, welche die Blätter und Schösse von *Mesembryanthemum crystallinum* bedecken, enthalten eine alkalische Flüssigkeit, welche geröthetes Lackmuspapier bläut. Legt man dagegen einen Schnitt des innern Gewebes auf blaues Lackmuspapier, so wird dieses geröthet. Die peripherischen Organe dieser Pflanze enthalten mithin einen alkalischen, die centralen einen sauren Saft. In der alkalischen Flüssigkeit jener Blasen findet man mittels des Mikroskopes grössere Krystalle von oxalsaurem Kalk, denen sich später auch Krystalle von oxalsaurem Natron beimischen.

Gaudichaud bemerkt bei Gelegenheit der Verhandlungen über diesen Gegenstand, dass ein allgemeines Resultat seiner Untersuchungen besonders beachtenswerth bleibe, dass nämlich die sauren Flüssigkeiten im Pflanzenreiche vorherrschend sind. Derselbe hat bereits im vorigen Jahre die Säfte der gewöhnlichsten Pflanzen der Wiesen

und Wälder um Paris auf ihre Reactionen geprüft und stets eine mehr oder weniger stark saure Reaction dabei gefunden. Dieses Resultat gilt auch für Wasserpflanzen.

Verschiedene Milchsäfte scheinen demselben neutral zu sein, wiewohl die Säfte der Zellen, welche die Milchsaftgefässe umgeben, sauer sind, weil nämlich die Abdrücke dieser Gefässe, wenn man einen Schnitt hierher gehörender Pflanzentheile auf rothes oder blaues Lackmuspapier legt, ausbleiben. (*Compt. rend. T. XXVII. p.* 1—4.)

Ueber die Säure in den Blättern von *Ilex Paraguayensis*, von Rochleder.

Nach Untersuchungen von Stenhouse enthalten die Blätter von *Ilex Paraguayensis*, der Paraguaythee, Caffein.

Im Zusammenhange mit seinen Untersuchungen über die Caffeïn enthaltenden Pflanzen hat Rochleder eine kleine Menge dieser Blätter auf die darin enthaltene Säure untersucht.

Diese Untersuchung hat das interessante Resultat ergeben, dass diese Säure Kaffeegerbsäure ist. Man verfuhr bei der Untersuchung auf folgende Weise: Der Thee wurde zerrieben und in einem verschliessbaren Gefässe mit 40grädigem Weingeiste ausgezogen, der nach einigen Stunden durch eine neue Menge ersetzt wurde, so lange diese noch eine gelbe Farbe annahm. Die gelbe Lösung wurde durch eine alkoholische Bleizuckerlösung so lange gefällt, als der Niederschlag eine nicht ganz reingelbe Färbung zeigte. Dieser zuerst entstehende Niederschlag wurde abfiltrirt, er trocknete zu einer dunkel grünbraunen Masse ein. Die abfiltrirte gelbe Lösung wurde mit alkoholischer Bleizuckerlösung vollständig gefällt, der eigelbe Niederschlag mit Weingeist auf dem Filter ausgewaschen und mit Weingeist angerührt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach Vertreibung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs wurde die Flüssigkeit in eine grosse Menge einer Lösung von Bleizucker in Weingeist gegossen, der entstandene Niederschlag mit Weingeist auf einem Filter ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Dieses Bleisalz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

C	22,84	14	=	1050	22,63
H	2,20	8	=	100	2,15
O	15,64	7	=	700	15,10
PbO	59,32	2	=	2789	60,12
	100,00			4639	100,00.

Nach Abzug des Bleioxydgehaltes bleibt für die Säure die Zusammensetzung der Kaffeegerbsäure: (s. S. 698 d. No.)

C	56,1	14	56,8
H	5,4	8	5,4
O	38,5	7	37,8
	100,0		100,0.

Ausser der Uebereinstimmung in der Zusammensetzung stimmten die Eigenschaften der freien mittels Schwefelwasserstoff aus dem Bleisalze abgeschiedenen Säure vollkommen mit denen der Kaffeegerbsäure überein. Ihre wässrige Lösung war schwach gelblich gefärbt, nahm eine dunkle röthlich gelbe Farbe durch Ammoniak, Kali oder Natronlösung an, und wurde durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt. Mit Ammoniak im Ueberschusse vermischt, der Luft ausgesetzt, wurde die Flüssigkeit dunkelgrün, die grüne Farbe ging durch Essigsäure in Braun über. Die braune saure Flüssigkeit gab mit Bleizuckerlösung einen dunkelblauen Niederschlag, der sich mit Schwefelsäure dunkelroth färbte. Alle diese Reactionen finden sich (s. Centralbl. 1847. S. 66) bei der Kaffeegerbsäure angegeben. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI. S.* 39—41.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die spec. Wärme des Broms, v. Th. Andrews. Die Bestimmung der spec. Wärme des Broms hatte, des niedrigen Siedepunctes wegen, Schwierigkeiten. Der Versuch wurde so ausgeführt, dass Brom, welches sorgfältig gereinigt und auf sein Atomgewicht im Silbersalze geprüft war, und bei 58° C. und 29,9 engl. Zoll Barom. siedete, in kleinen Glasfläschen auf ungefähr 45° in einem Wasserbade von constant erhaltener Temperatur erhitzt wurde. Es wurde dann schnell in ein Glasrohr gebracht, welches schon vorher in das Wasser eines Kupfergefässes eingetaucht war, worauf die Temperaturzunahme des Wassers auf gewöhnliche Weise bestimmt wurde. Die Temperatur der Luft während des Versuchs war 11°. Es bezeichnet nun in den folgenden Resultaten Br das Gewicht des Broms, T die Temperaturzunahme des Wassers, T′ den Wärmeverlust des Broms und H die spec. Wärme des Broms:

Br	25,08 Grm.	26,13 Grm.	24,98 Grm.	24,69 Grm.	24,48 Grm.	Spec. Wärme
T	1,208° C.	1,315° C.	1,263° C.	1,213° C.	1,184° C.	des Broms im
T′	32°	32,7°	32,7°	31,9°	32,4°	Mittel:
H	0,1053	0,1083	0,1083	0,1078	0,1044	0,1071.

Hiernach schliesst der Verf. nach der Methode von Berzelius, dass das Aeq. des Broms ebenso wie die der übrigen ihm nahestehenden Körper halbirt werden müsse. Das Atom des Silbers = 1350 genommen, muss das Atom des Broms $\frac{999,4}{2}$ oder in runder Zahl = 500, und die Atom-Wärme des Broms = 500. 0,1071 oder = 53,55 sein. (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. of London* 1848. *Vol. I, No. I, p.* 18—19.)

Verhalten der concentrirten Salpetersäure zu Zucker und Gummi arabicum, nach L. Svanberg. Rohrzucker mit einem Gemische von gleichen Volumtheilen rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure zusammengerieben, löste sich darin auf. Beim Eintropfen der Lösung in so viel Wasser, dass sie sich damit nicht erhitzen konnte, schied sich das Product in Form einer Gallerte ab, die in Wasser unlöslich geworden war, und zu einer halbdurchsichtigen, im Bruche glasähnlichen Masse eintrocknete, welche keine eigentliche Aehnlichkeit mit Braconnot's Xyloidin hatte. Die Masse verbrannte, wenn sie an einem Puncte angezün-

det wurde, Stück für Stück mit einer Art von Verpuffung, aber nicht sehr schnell. (Man vergl. Schönbein's Untersuch. dies. Gegenstandes: Centralbl. 1847. S. 505.)

Gepulvertes Gummi arabicum, eben so behandelt, quillt zu einer Gallerte auf, welche, wenn man sie zu vielem Wasser hinzumischt, das verwandelte Gummi in weissen Flocken absetzt, nach dem Waschen und Trocknen ein weisses Pulver bildend, das 69 p. c. mehr an Gewicht beträgt. An der Luft vermindert es sein Gewicht, bis zuletzt die Gewichtszunahme nur noch 65 p. c. beträgt. Es ist verschieden vom Xyloidin und von der oben erwähnten Zuckerverbindung. (*Berzel. Jahresber.* 1848. S. 389 u. 395.)

Nickelmetall. In Birmingham und Sheffield werden gegenwärtig ausserordentliche Mengen von Nickel verbraucht, so dass der Preis desselben in England seit einiger Zeit von $3^1/_2$ und 4 Sh. auf 9 Sh. stieg. In Birmingham sind zwei Fabriken zur Gewinnung von Nickel und Darstellung von Neusilber, wovon die eine 3 - 4 Ctr. Nickel wöchentlich und 10—12 Ctr. Neusilber täglich liefert. Man gewinnt dabei eine bedeutende Menge reines Kobaltoxyd, und daher kommt es, dass man gegenwärtig ein sehr schönes Blau auf den englischen Porcellanwaaren etc. vermalt sieht. (*Bergwerksfrd. Bd.* 12. *No.* 18.)

Pharmacie.

Ueber gefärbten Kaffee und Thee, v. E. Riegel in Karlsruhe.

Der Verf. hat seit 1845 verchiedene Kaffee- und Theesorten untersucht, da in neuerer Zeit vielfach davon die Rede gewesen ist, dass man schlechten Sorten häufig durch Farbmaterialien eine bessere Farbe zu geben sucht. Nur in drei Proben fand derselbe Chrom und Blei. Bei der Untersuchung eines Perlé-Thee's, nach dessen Genusse sich Uebelkeit und Eingenommenheit des Kopfes eingestellt hatten, fand sich nichts von unorganischen schädlichen Substanzen, auch konnte die Ursache dieser Wirkung nicht einer Beimengung anderer Blätter zugeschrieben werden, da man unter den aufgeweichten Blättern keine anderen nachweisen konnte.

Der Verf. erhielt ferner eine Probe des Kapoischen Thees, *Epilobium angustifolium*, welcher nach E. Döpp in grossen Quantitäten (zu 20—25 p. c. demselben beigemischt) zur Verfälschung des chinesischen Thees benutzt wird und von den geringeren Sorten des schwarzen schwer oder kaum zu unterscheiden ist. Am sichersten erkennt man dies, wie Döpp ganz richtig angegeben hat, bei der Entfaltung der aufgeweichten Theeblätter, wo die Blätter des Kapoischen Thees sich nicht in ihrer natürlichen Form herstellen lassen und die noch zusammenhängenden Theile, ihres Chlorophylls beraubt, durchsichtig punctirt erscheinen. Der Aufguss des letztern ist dunkelbraun, enthält mehr Gerbstoff als der chinesische Thee, giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, Zinnchlorür und essigsaurem Blei einen braunen Niederschlag.

Die Beimengung oder Verfälschung des chinesischen Thees mit den zubereiteten Blättern von *Epilobium angustifolium* scheint nicht

so häufig vorzukommen, als man dies nach der Döpp'schen Angabe vermuthen sollte. In vielen vom Verf. geprüften Theesorten konnte derselbe kein Blatt von *Epilobium angustifolium* entdecken.

Die Blätter von *Epilobium angustifolium* enthalten, besonderen vom Verf. angestellten Versuchen zufolge, kein Thein. (*Archiv der Pharm.* 2. *R. Bd. LIV. S.* 286—287.)

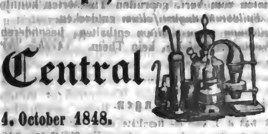
Kleine Mittheilungen.

Ueber Bernstein. S. 543 d. J. sind die Resultate einer Untersuchung von Reich, über den Bernsteingehalt fossiler am Ostseestrande gesammelter Hölzer, mitgetheilt. Eine Notiz der Botan. Zeitg. 6. Jahrg. 21. Stück enthält, auf denselben Gegenstand bezüglich, Folgendes: Der Bernstein muss als ein sehr dünnflüssiges Harz aus dem Baume, der ihn lieferte (*Pinites succinifer. Fam. Coniferae*), getreten sein, weil er die feinsten Insectentheile einschliesst. Man findet den Bernstein im Inneren des Holzes in der Richtung des seitlichen Verlaufs der Markstrahlen, besonders zwischen den Jahresringen und dem Holze abgesondert, wodurch der plattenförmige Bernstein, auf dessen Oberfläche man die Holz- u. Markstrahlenzellen noch deutlich erkennt, entsteht. Die meisten Stücke mit wellenförmigen concentrirten Schichten haben auf der Rinde, die plattenförmigen im Inneren des Stammes oder zwischen Rinde und Stamm gesessen, die knolligen sind meistens durch einen Erguss gebildet worden. Besonders bemerkt wird dabei noch, dass nur dann, wenn der Bernstein sich noch in den Gefässen etc. fossiler Körper vorfindet, auf dessen Abstammung mit Sicherheit geschlossen werden darf, dass die Nachweisung der Bernsteinsäure allein nicht zu einem ähnlichen Schlusse berechtigt, weil diese bekanntlich ein allgemeineres Oxydationsproduct der Fette und Harze ist, und als solches in vielen Pflanzen, auch in Braunkohlenlagern angetroffen wird. Wahrscheinlich haben verschiedene Pinusarten Bernstein geliefert. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XVI. S.* 281.)

Ueber die Verderbniss des Brotes durch *Oidium aurantiacum*, von Payen. Bekanntlich rührt eine gewisse Zerstörung des Brotes, wobei es sich in eine verschimmelte orangerothe Masse verwandelt, von der Entwickelung des Schimmelpilzes *Oidium aurantiacum* her. Nach verschiedenen Beobachtern verwandelt sich die Stärke des Brotes sehr rasch in Kohlensäure und Wasser, während der Stickstoffgehalt, die unorganischen und fetten Bestandtheile des Brotes zur Ernährung des Pilzes dienen. Es ist ferner bekannt, dass sich dieser Schimmelpilz durch seine zahllosen Sporen, die die Luft überall hinweht, fortpflanzt. Es ist nun von Interesse, zu wissen, eine wie hohe Temperatur diese Sporen, ohne dass sie ihre Fähigkeit zu vegetiren verlieren, ertragen können, um einzusehen, ob dieselbe bei der Temperatur des Brotbackens nicht zu Grunde geht.

Auf 140° in einem Glasröhrchen erhitzte Sporen von *Oidium aurantiacum* hatten an ihrer rothen Farbe gelitten und vegetirten im Brote nicht mehr. Eine Temperatur von 105—120° zerstört dagegen die Vegetationskraft nicht, woraus denn auch folgt, dass dem Mehle beigemengte Sporen dieses Pilzes, nach dem Backen des Brotes, fortkeimen können, da die Temperatur im Inneren der Brotmasse beim Brotbacken stellenweise gewiss nicht so hoch steigt. (*Compt. rend. T. XXVII. p.* 4—5.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld in Leipzig.

Pharmaceutisches Central  Blatt.

4. October 1848. №. 45.

Redaction: *Dr.* W. Knop.

Chemie.

Atomgewichtsbestimmungen des Molybdäns, von L. SVANBERG und H. STRUVE.

BERZELIUS hat im Jahre 1818 das Atomgewicht des Molybdäns durch Wägung des molybdänsauren Bleioxyds bestimmt, das aus der Lösung vom neutralen molybdänsauren Ammoniak durch salpetersaures Bleioxyd gefällt wird. Er hat auf diese Weise die Zahl 596,101 als Atomgewicht des Molybdäns aus einem einzigen Versuche berechnet, deren Genauigkeit er selbst später (s. Lehrb. 1845, Bd. 3. S. 1208) in Zweifel zog, indem er die Fehler, welche die Bestimmungsmethode mit sich bringen konnte, darthat.

Die Verff. haben verschiedene Wege eingeschlagen, das Atom des Molybdäns dem jetzigen Zustande der Chemie entsprechend zu berichtigen. Unter allen in Folgendem beschriebenen Resultaten geben sie indessen nur diejenigen als zuverlässig, und zwar als vollkommen zuverlässig an, welche sie bei der Verwandlung des Schwefelmolybdäns in Molybdänsäure erhielten. Hierbei blieb nun allerdings das Atomgewicht des Molybdäns zweifelhaft zwischen den Zahlen: a) 588,966 und b) 575,829, weil man die erste erhält, wenn man nach BERZELIUS das Atom S = 200,75 nimmt, und die zweite, wenn man nach ERDMANN u. MARCHAND das At. S = 200,00 setzt. Die Verff. entscheiden sich indessen für das Atomgewicht des Molybdäns b) = 575,829, und haben der Beschreibung der nächstfolgenden Versuche vergleichende Berechnungen nach beiden Atomgewichten

beigefügt, welche die Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit dieser Annahme in dem Maasse mehr darthun, als die Resultate derselben, je nach der Eigenthümlichkeit der Methoden, zuverlässiger hervortraten.

Behandlung der Molybdänsäure mit Wasserstoff. Zuerst in einem trocknen Luftstrome ausgeglühte Molybdänsäure wurde in Wasserstoffgas mittels einer gewöhnlichen Spirituslampe so lange erhitzt, bis sich kein Wasser mehr bildete. Der Rückstand hatte eine braune Farbe und wurde, nachdem das Wasserstoffgas mittels trockner Luft aus dem zum Versuche dienenden Rohre ausgetrieben war, gewogen. Der Gewichtsverlust betrug 11,656 p. c. Dieses Resultat stimmt ziemlich genau damit überein, dass die Molybdänsäure bei der Reduction mit Wasserstoffgas bei einer niedrigen Temperatur 1 At. Sauerstoff verliert und in das Oxyd, welches Berzelius Molybdänoxyd nennt, übergeht. Es kann aber auch so dargestellt werden, dass 2 At. Molybdänsäure = $2\,Mo\,O_3$ in molybdänsaures Molybdänoxydul = $MoO\,MoO_3$ übergeführt werden. Unter dieser Voraussetzung findet man, dass 100 Th. Molybdänsäure (Mo = 588,966) 88,751; und (Mo = 575,829) 88,582 Molybdänoxyd geben müssen; der oben angegebene Verlust an Sauerstoff giebt 88,344 p. c. Rückstand.

Als nun der schwach geglühte Rückstand mit Hülfe der Lampe mit doppeltem Luftzuge weiter erhitzt wurde, entwich sogleich wieder Wasser, und selbst nachdem der Versuch 8 Stunden lang fortgesetzt war, zeigte sich immer noch ein Anflug von Wasser; das Resultat dieser Behandlung ging verloren, indem das Rohr beim Erkalten sprang.

Bei einem zweiten Versuche wurde Molybdänsäure 9 Stunden lang der Einwirkung von Wasserstoffgas ausgesetzt, unter Anwendung der stärksten Rothglühhitze, die eine Lampe mit doppeltem Luftzuge geben kann. Der Verlust an Sauerstoff betrug 17,298 p. c. und der Inhalt der Kugel hatte fast durch und durch eine graue, metallisch glänzende Farbe angenommen, nur in der Mitte der Masse waren noch einige Puncte mit brauner Farbe. Diesem Gewichtsverluste zufolge sind 2 At. Molybdänsäure = $2\,MoO_3$ zu Molybdänoxyd-Oxydul = $MoO\,O_2$ reducirt worden. Diese Formel kann man auch $Mo_2\,O_3$ schreiben, und dann entspricht sie einem oft vorkommenden Sesquioxyde. Man kann ferner annehmen, dass 4 At. $Mo\,O_3$ durch die Reduction in $2\,Mo\,O + MoO_2$ verwandelt worden sind, und diese Bezeichnungsweise legt das Reductionsphänomen im Vergleiche mit dem vorigen Versuche und in Betrachtung des Verhaltens von saurem Kali und Natronsalze zu Wasserstoff, das in der Folge in der Abhandlung der Verff. über Molybdänverbindungen beschrieben werden soll, besser dar als die übrigen. Wie es sich nun auch mit der Aufstellung der Formel verhalten mag, so hat man zunächst immer das Resultat, dass 100 Th. Molybdänsäure 82,702 Rückstand geben, gefunden, und wenn man hiermit die nach den beiden Atomgewichten des Molybdäns berechneten Zahlen vergleicht, so hat man

Mo = 588,966 Mo = 575,829 Gefunden
83,126 82,873 82,702.

Wenn sich bei diesem Versuche aus 2 At. Molybdänsäure 1 At. Mo_2O_5 gebildet hat, so findet man für das Atomgewicht des Molybdäns die Zahl 567,137, welche dem Atomgewichte 575,829 am nächsten kommt. Weitere Versuche, mit Wasserstoff das Atomgewicht zu bestimmen, wurden aufgegeben, weil sie der langen Zeit wegen, die sie in Anspruch nehmen, und wegen der Einwirkung der Substanz auf das Glas nicht wohl genauere und zuverlässigere Resultate geben können.

Verhalten der Molybdänsäure zu Schwefelwasserstoff. Auch die Versuche, das Atomgewicht des Molybdäns durch Behandlung von Molybdänsäure, oder neutralem und dreifachsaurem molybdänsaurem Kali mit Schwefelwasserstoff zu bestimmen, führten nicht zum Ziele, sie lehrten aber manche interessante Erscheinung kennen, die in Folgendem beschrieben sind.

Schwefelwasserstoffgas wirkt sogleich auf Molybdänsäure ein, so wie es damit in Berührung kommt, die Säure färbt sich schwarz und erwärmt sich dabei vorübergehend. Wendet man nachher von Aussen Wärme an, so findet augenblicklich eine Bildung und Entwickelung von Wasser statt und die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases geschieht so energisch, dass, wenn man keinen zu schnellen Strom vom Gase anwendet, aller Schwefelwasserstoff absorbirt wird. Der ganze Versuch dauert sehr lange; im Anfange bedarf man nur die Wärme einer kleinen Spirituslampe, nach und nach muss man aber die Temperatur steigern und zuletzt die stärkste Hitze, die eine Lampe mit doppeltem Luftzuge geben kann, anwenden. Es scheint, dass sich bei dieser Zersetzung im Anfange ein Oxysulphuret bildet, welches dann später sehr schwer zu zersetzen ist. Nachdem die Operation bei starker Rothglühhitze 21 Stunden lang fortgesetzt war, konnte man keine Wasserbildung mehr beobachten, aber nichts destoweniger wurden keine übereinstimmenden Wägungen erhalten. Der Unterschied zwischen zwei aufeinanderfolgenden Wägungen betrug schliesslich 3,0551 — 3,0545 = 0,0006 Grm. Nimmt man aus diesen beiden Wägungen das Mittel 3,0548, so findet man, wenn alle Molybdänsäure in Schwefelmolybdän MoS_2 verwandelt wurde, unter Voraussetzung S = 200,75 (nach Berz.) das Atom des Molybdäns = 580,336, und wenn man S = 200 (Erdm. u. March.) nimmt = 567,321. Diese beiden Atomgewichte werden indessen aus den angeführten Gründen verworfen. Berechnet man nach den Eingangs angegebenen beiden Atomgewichten, die die Verff. für die zuverlässigsten halten, die Procente und vergleicht man damit die gefundene Menge, so müssen 100 Th. Molybdänsäure geben:

	Mo = 588,966	Mo = 575,829	Gefunden
Schwefelmolybdän	111,416	111,416	111,529.

In derselben Weise wurde noch ein Versuch mit einer Molybdänsäure, die aus einem Molybdänglanze von einem anderen Fundorte bereitet war, angestellt, wobei 2,855 Grm. Molybdänsäure 3,1652 Grm. Schwefelmolybdän gaben, oder in Procenten 110,865 Mo S_2.

Ist dieser Versuch auch nicht ganz übereinstimmend mit dem vorigen, so zeigt er doch wenigstens die Identität verschiedener Molybdänsäuren.

Behandlung von neutralem molybdänsaurem Kali mit Schwefelwasserstoff. Geglühtes neutrales molybdänsaures Kali wurde in einer gewogenen Reductionsröhre in einem Strome trockner Luft erhitzt, nach dem Abkühlen gewogen und darauf mit einem Schwefelwasserstoffgas-Apparate so in Verbindung gebracht, dass nur trocknes Gas über das Salz streichen konnte. Augenblicklich und unter starker Wärmeentwickelung wirkte der Schwefelwasserstoff auf das Kalisalz ein, es bildete sich Wasser und das Salz nahm erst eine orangerothe, nach und nach aber ganz dunkel rothbraune Farbe an. Nach einiger Zeit hörte die Einwirkung auf, die Kugel erkaltete und nun wurde die Kugel mit einer kleinen Lampe ganz gelinde erwärmt. Sogleich trat eine starke Wasserentwickelung ein, wobei das Schwefelwasserstoffgas so heftig absorbirt wurde, dass nicht eine Blase durch den Apparat hindurchging. Hat man im Anfange nur nöthig, die Zersetzung durch eine ganz gelinde Wärme zu unterstützen, so muss man doch nach und nach die Temperatur steigern, so dass zuletzt die ganze Masse rothglühend wird. Ein Theil des Inhaltes schmilzt hierbei, während ein anderer unschmelzbar ist. War die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases im Anfange und während der ersten Zeit des Erhitzens sehr energisch, so nimmt sie doch sehr bald ab und geht sehr langsam von Statten, so dass es viele Zeit erfordert, um dahin zu gelangen, dass keine Wasserbildung mehr zu beobachten ist. Als dieser Punct eingetreten war, liess man die Kugel nach und nach erkalten, und hierbei zeigte sich die eigenthümliche Erscheinung, dass, als die Kugel eine bestimmte niedrigere Temperatur angenommen hatte, von den gebildeten Schwefelmetallen während einiger Augenblicke alles Schwefelwasserstoffgas absorbirt wurde. Erst nach einiger Zeit ging das Gas wieder hindurch. Diese Condensation des Gases war wahrscheinlich die Ursache der Unregelmässigkeit in dem vorigen Versuche.

Man trieb nun das Schwefelwasserstoffgas durch einen Strom von trockner Kohlensäure aus, indem man die Kugel schwach erwärmte; allein obgleich eine Stunde lang Kohlensäure hindurchstrich, so entwickelte sich doch immer noch Schwefelwasserstoffgas, nie aber konnte man dabei eine Spur von schwefliger Säure bemerken. Da dieses zum Ziele führte, so verdrängte man, ohne erst Kohlensäure anzuwenden, gleich nach der Abkühlung das Schwefelwasserstoffgas durch trockne Luft und führte dann so schnell als möglich die Wägung aus. Nach Beendigung dieses Versuches, der ebenso lange wie bei der Molybdänsäure dauerte, war der Inhalt der Kugel theils zu einer rothbraunen Masse, die das Glas stark angegriffen hatte, geschmolzen, theils bildete er eine bleiglänzende Masse. Behandelte man nun den Inhalt mit Wasser, so wurde eine orangerothe Lösung erhalten, während Schwefelmolybdän — $Mo\ S_2$ unlöslich blieb, das auf einem Filter gesammelt, gewaschen, bei 100° getrocknet

und dann dem Gewichte nach bestimmt werden konnte. Aus dem Filtrat erhielt man durch Verdampfung, wobei die Lösung stets einen Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verbreitete, und nachherige langsame Krystallisation die von BERZELIUS unter dem Namen Kalium-Sulfomolybdat beschriebene schöne Verbindung. Ausser diesen Krystallen war aber mit dem Mikroskope in der Mutterlauge ein Salz, das in weissen kleinen Rhomboëdern krystallisirt, zu erkennen.

Nach diesem Verfahren wurden zwei Versuche ausgeführt, bei welchen man aus 100 Th. neutralem molybdäns. Kali 1) 137,658 u. 2) 136,753 Schwefelmetalle erhielt, von welchen die Menge 1) 51,019 p. c. Schwefelmolybdän Mo S_2 enthielt.

Behandlung von dreifach-molybdänsaurem Kali mit Schwefelwasserstoff. Das trockne Schwefelwasserstoffgas wirkt auf dreifach-molybdänsaures Kali erst in der Wärme ein, es entweichen dann Wasser und Schwefel. Uebrigens verhält sich dieses Salz bei solcher Behandlung fast ebenso wie das vorige. Nachdem 10 Stunden lang Schwefelwasserstoff über das erhitzte Salz geleitet war und zwei auf einander folgende Wägungen nur eine unbedeutende Verschiedenheit zeigten, sah man den Versuch als beendigt an, zumal da hier von der zum Theil geschmolzenen Masse das Glas sehr stark angegriffen war. Den Inhalt behandelte man hier noch mit Wasser und bestimmte das in Wasser unlösliche Schwefelmolybdän. Bei diesem Versuche gaben 100 Th. dreifachsauren Salzes 120,635 Th. Schwefelmetalle, in welchen 86,221 Th. Mo S_2 enthalten sind.

Die Verff. übergehen es, die quantitativen Bestimmungen dieser drei letzten Versuche zu erklären, weil einerseits eine Unsicherheit in denselben liegt, die dadurch bedingt ist, dass das Glasrohr durch die schmelzende Masse stark angegriffen wird, und weil andererseits die hierbei stattfindenden Zersetzungsphänomene von mehr verwickelter Art sind, so dass zu einer vollständigen Erklärung auch eine quantitative Bestimmung der durch Wasser ausgezogenen Schwefelsalze und Schwefelmetalle nöthig sein würde.

Das einzige Resultat, welches die Verff. aus diesen Versuchen jetzt folgern, ist, dass, obgleich Schwefelkalium vorhanden ist, das Molybdän doch nicht als Dreifach-Schwefelmolybdän (Mo S_3) erhalten werden kann, sondern dass ein Theil in Zweifach-Schwefelmolybdän (Mo S_2) übergeht, während zu gleicher Zeit ein Theil des Kaliums in eine höhere Schwefelungsstufe übergeführt wird, und dass ein gewisser Ueberschuss eines höheren Schwefelkaliums nöthig ist, um eine bestimmte Quantität Kalium-Sulfomolybdats zu bilden und als solches zurückzuhalten.

Molybdänsäure mit kohlens. Alkalien geschmolzen. In den Versuchen I. u. II. trieben 100 Th. Molybdänsäure aus kohlensaurem Kali, in dem Versuche III. aus kohlensaurem Natron die folgenden Mengen Kohlensäure aus:

	I.	II.	III.
Kohlensäure	31,4954	31,3749	31,4705.

Hiernach berechnet sich das Atom des Molybdäns (C = 75,00) =

I.	II.	III.	Mittel.
573,143	576,476	573,884	574,484.

Wiewohl diese Zahlen einigermaassen mit einander übereinstimmen, so begnügten sich die Verff. damit aus dem Grunde nicht, weil sich beim Wägen der geschmolzenen Masse geringe Schwankungen zeigten, woron sie den Grund nicht finden konnten. Uebrigens stehen diese Zahlen den Eingangs mit a und b bezeichneten sehr nahe.

Versuche mit Chlorverbindungen. Auch die Versuche, das Atomgewicht des Molybdäns in seinen Chlorverbindungen zu ermitteln, blieben fruchtlos. Das Chlor lässt sich aus solchen Verbindungen mittels salpetersauren Silbers nicht bestimmen, und es hat grosse Schwierigkeiten, dergleichen Verbindungen rein darzustellen. Doch haben die Verff. dabei Folgendes beobachtet: Molybdänoxyd, bereitet durch Glühen eines Gemenges von molybdänsaurem Kali mit einem Ueberschusse von Salmiak und nachheriges Ausziehen mit Wasser, hatte, je nachdem eine grössere oder kleinere Quantität von Salmiak benutzt war, bald eine braune, bald eine graue, metallisch glänzende Farbe; in der Regel bildete es ein Gemenge von beiden. Dieses Oxyd benutzte man zur Darstellung von Molybdän-biaci-chlorid, indem man in eine Glasröhre, welche mit 2 Kugeln, die nur einen Zoll von einander abstanden, versehen war, ungefähr 4 Grm. des Oxyds in die eine Kugel brachte. Darauf erhitzte man das Oxyd ganz gelinde in einem Strome von Wasserstoffgas, um alle Feuchtigkeit zu vertreiben, und setzte die Röhre darauf mit einem Chlorentwickelungs-Apparate in Verbindung, so dass nur trocknes Chlorgas über das Oxyd streichen konnte. Nachdem sich der ganze Apparat bei gewöhnlicher Temperatur, bei welcher keine Einwirkung auf das Oxyd stattfindet, mit Chlorgas gefüllt hatte, erwärmte man die Kugel ganz gelinde, in der sich das Oxyd befand. Chlorgas wurde sehr energisch absorbirt, Molybdän-biaci-chlorid bildete sich, welches mit Hülfe ganz gelinder Erwärmung in die andere, zweite Kugel übergetrieben werden konnte. Nachdem so der grösste Theil des Oxyds in die flüchtige Chlorverbindung verwandelt war, liess man die Kugel erkalten, leitete dann längere Zeit einen Strom von trockner Luft durch den Apparat hindurch, um alles Chlorgas zu vertreiben, und schmolz nun die Kugel, welche das Biacichlorid enthielt, ab. Diese Röhre mit dem Inhalte wurde tarirt, das eine Ende der zugeschmolzenen Röhre abgeschnitten, der Inhalt in Wasser gelöst, und nachdem die Röhre mit Wasser gut ausgewaschen war, wurde sie getrocknet und gewogen. Der Gewichtsverlust hierbei gab die zur Analyse genommene Quantität des Biacichlorids an. Dieses Chlorid ist in Wasser leicht löslich und bildet eine schwach opalisirende Lösung. Nachdem diese Auflösung mit Wasser stark verdünnt worden war, setzte man zuerst eine kleine Quantität von Salpetersäure und darauf etwas salpetersaures Silberoxyd hinzu. Hierbei fiel zuerst reines Chlorsilber, welches man sowohl an der Farbe als auch

an den äusseren Eigenschaften erkennen konnte, nieder; als aber etwas mehr von der Silberlösung hinzukam, wurde der Niederschlag sehr voluminös und nahm eine gelbliche Farbe an. Als die Lösung erwärmt wurde, theils damit sich das Chlorsilber absetzen sollte, theils um das mit niedergefallene molybdänsaure Silberoxyd in der Salpetersäure aufzulösen, trübte sich die Flüssigkeit immer mehr, der Niederschlag nahm zu und die Flüssigkeit, 24 Stunden der Ruhe überlassen, klärte sich nicht. Nun filtrirte man, doch mit der Vorsicht, dass nur die Flüssigkeit auf das Filter kam, und nachdem der Niederschlag im Becherglase einige Male mit heissem, salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen war, löste man die ganze Fällung in verdünntem Ammoniak auf und setzte dann wieder Salpetersäure hinzu. Diese Operationen des Ausfällens, Auflösens und Wiederausfällens wurden mehrere Male wiederholt, denn nur dadurch war es möglich, alles molybdänsaure Silberoxyd abzuscheiden. Zuletzt brachte man das Chlorsilber auf das Filter und bestimmte es nach den gewöhnlichen Regeln. Bei der Analyse fand man 34,622 Chlor. H. Rose, welcher diese Verbindung zuerst analysirte, fand 34,295 u. 35,001 Chlor.

Dieses Molybdän-Biacichlorid bildet gelblichweisse, schön glänzende Blätter, an denen aber selbst mit dem zusammengesetzten Mikroskope keine Krystallform zu erkennen ist.

Obgleich das Biacichlorid nach dieser Methode zu verschiedenen Malen dargestellt wurde, so konnte man doch nie das gleichzeitige Auftreten irgend einer anderen Chlorverbindung beobachten. Obgleich nun, wie soeben gezeigt wurde, eine genaue Bestimmung des Chlors durch Mitausfällen von molybdänsaurem Silberoxyd schwer zu erreichen ist, so ist wohl anzunehmen, dass die grösste Unsicherheit in der Darstellung des reinen Biacichlorids zu suchen ist. Diese Verbindung ist immer mit Spuren von Molybdänsäure vermischt, denn wenn das Biacichlorid ganz rein ist, so löst es sich vollständig in Wasser auf, während es für gewöhnlich eine etwas opalisirende Lösung giebt.

Für diese Erklärung spricht noch der Umstand, dass, wenn man über das Biacichlorid trockenes Wasserstoffgas leitet und dann die Kugel gelinde erwärmt, sich die Chlorverbindung fast vollständig verflüchtigt; nur ein geringer Rückstand bleibt zurück, der höchst wahrscheinlich von der das Biacichlorid verunreinigenden Molybdänsäure herrührt.

Da durch die Analyse des Biacichlorids kein so sicheres Resultat, wie es zur Atomgewichtsbestimmung nöthig ist, erhalten werden konnte, so stellte man folgenden Versuch zur Darstellung irgend eines anderen Chlorids an.

In eine 2 Fuss lange, vorn etwas gebogene Glasröhre brachte man zuerst eine grosse Schicht gut ausgeglühter Kohlenstücke und füllte dann den anderen Theil mit einem Gemenge von Molybdänoxyd und Kohlenpulver an, welches trocken und vorher gut ausgeglüht war. Das nicht gebogene Ende der Glasröhre brachte man in

Verbindung mit einem Chlorapparate und liess trocknes Chlorgas längere Zeit hindurchstreichen. Darauf wurde der Theil der Röhre, in welchem sich die Kohlenstücke befanden, erhitzt, und als dieser im vollen Rothglühen war, der andere Theil der Röhre, der das Gemenge enthielt, ebenfalls zum Glühen gebracht. Ununterbrochen wurde dabei immer Chlorgas durch den Apparat geleitet, welches heftig absorbirt wurde, und wodurch verschiedene Chlorverbindungen sich bildeten, von denen sich folgende unterscheiden liessen.

Die flüchtigste Verbindung, die sich in unbedeutender Quantität ganz vorn in der gebogenen Röhre condensirte, war das Molybdänbiaci-chlorid; gleich hinter diesem folgte die von Berzelius unter dem Namen Molybdänchlorid beschriebene Verbindung, die dunkelbraun glänzende, dem Jod ähnliche Krystalle bildete. Auf den Kohlenstücken selbst lagerte sich eine schwarze Kruste ab und als man die Röhre erkalten liess, war dieselbe ihrer ganzen Länge nach mit einer gelblichen krystallinischen Masse bedeckt, die sehr schwer flüchtig zu sein scheint.

Versuche mit Schwefelmolybdän. Die Verff. haben, wie Eingangs voraus bemerkt wurde, durch Oxydation des reinen Schwefelmolybdäns die zuverlässigsten Zahlen zur Atomgewichtsbestimmung des Molybdäns erhalten.

Was die Darstellung des zu den Versuchen dienenden reinen Schwefelmolybdäns anbetrifft, so schmolz man A. 4 Grm. Molybdänsäure, 8 Grm. Schwefel und 6 Grm. kohlens. Kali, und B. 11 Grm. dreifach-molybdänsaures Kali, 20 Grm. Schwefel u. 6 Grm. kohlensaures Kali bei dunkler Rothglühhitze zusammen. Nach dem Abkühlen behandelte man mit heissem Wasser und filtrirte die rothe noch heisse Lösung vom schwarzgrünen Niederschlage ab, und zog ihn so lange mit heissem Wasser aus, bis es nicht mehr gefärbt wurde. Dann kochte man den Rückstand mit Wasser, dem einige Tropfen von kohlensaurer Kalilösung zugefügt wurden, und wiederholte diese Behandlung mit kohlensaurem Kali u. Wasser so lange, bis Säuren weder Schwefel in den Waschwässern ausschieden, noch den Geruch nach Schwefelwasserstoff entwickelten. Das Schwefelmetall erhält nach und nach eine rein schwarze Farbe, und beim Reiben mit einem Glasstabe Metallglanz. Man wäscht es schlüsslich mit salzsäurehaltigem und reinem Wasser. Das so erhaltene reine Schwefelmolybdän wurde unter der Luftpumpe getrocknet, weil es am Luftzutritte immer geringe Mengen von schwefelsaurem Molybdänoxyd erzeugte.

Bei der Oxydation dieses Schwefemolybdäns verfuhr man wie folgt: In eine in der Mitte mit einer Kugel versehene Glasröhre wurde auf der einen Seite ein Stöpsel von Asbest hineingebracht, dann Alles in einem Strome von trockner Luft ausgeglüht und nach dem Erkalten gewogen und nun auch das Schwefelmolybdän eingewogen. Darauf erhitzte man die Kugel mit ihrem Inhalte in einem Strome von trocknem Wasserstoffgase, wobei noch eine kleine Quantität Wasser sich verflüchtigte, allein nie konnte man eine Entwickelung von

schwefliger Säure beobachten. War aber das Schwefelmolybdän nicht unter der Luftpumpe getrocknet worden, so entwich beim Erhitzen im Wasserstoffgas immer etwas schweflige Säure. Nachdem so das Schwefelmolybdän vollkommen getrocknet war, verdrängte man nach erfolgter Erkaltung das Wasserstoffgas durch trockne Luft und bestimmte nun wieder das Gewicht des Schwefelmolybdäns. Der Unterschied zwischen der ersten und zweiten Wägung betrug nie mehr als höchstens 1—2 Milligramme. Alsdann verband man den Theil der Glasröhre, in welchem sich der Asbest befand, mit einem Saugapparate, erwärmte die Kugel gelinde mit einer kleinen einfachen Spirituslampe und liess gewöhnliche feuchte atmosphärische Luft und erst am Ende der Operation getrocknete Luft über das Schwefelmolybdän streichen. Zu dieser Röstung bedarf man keiner höheren Temperatur, nur muss man den Inhalt der Kugel sehr oft umschütteln, damit stets neue Oberflächen der Einwirkung dargeboten werden und die ganze Masse nicht zu einem Klumpen zusammenbäckt. Unterlässt man diese Vorsichtsmaassregel, so umschliesst ein Theil der gebildeten Molybdänsäure noch unzersetztes Schwefelmolybdän und verhindert dadurch die vollständige Oxydation. Lässt man vom Anfange der Röstung an gleich trockne Luft auf das Schwefelmetall einwirken, so erfolgt auch die Röstung vollständig, allein viel langsamer. Eine Röstung zu der man 1—2 Grm. Schwefelmolybdän nimmt, dauert ungefähr 2—3 Stunden. Grössere Quantitäten vom Schwefelmetall anzuwenden, ist nicht gut, weil dann die Oxydation viel schwerer erfolgt und man nie sicher sein kann, dass nicht kleine Theile noch unzersetzt geblieben sind. Nachdem das Schwefelmolybdän zu Molybdänsäure oxydirt war, leitete man trockne Luft durch die Röhre erst in der Hitze und nachher beim Erkalten, und darauf wurde die Wägung ausgeführt. Darauf wurde diese Röstungsoperation noch zwei Mal wiederholt, immer eine halbe Stunde lang, um sicher zu gehen, dass die Oxydation vollständig erfolgt sei. Der Gewichtsunterschied zwischen der ersten und dritten Wägung betrug nie mehr als ½ Milligramm und die zweite und dritte Wägung waren immer ganz übereinstimmend. Endlich löste man die gebildete Säure stets noch in Ammoniak, um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass die Säure vollkommen löslich, oder dass das Molybdän vollständig in Säure verwandelt war.

Auf diesem Wege fand man, dass das Schwefelmolybdän MoS_2

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Mittel.
89,7919	89,729	89,6436	89,7082	89,7660	89,764	89,8635	89,7523

Procente Molybdänsäure lieferte.

Die Verff. haben dann untersucht, ob dieses künstliche Schwefelmolybdän wirklich dieselbe Zusammensetzung wie der natürliche Molybdänglanz habe. Sie fanden beim Rösten des schwedischen Molybdänglanzes von Lindås in Småland in den Versuchen I—III. und des Molybdänglanzes von Bohus im Versuch IV., ferner beim Rösten des aus neutralem molybdänsaurem Kali mittels Schwefelwasserstoff

gefällten Schwefelmolybdäns in Versuch V. die folgenden Mengen gebildeter Molybdänsäure:

89,841 89,912 89,943 89,744 89,277.

Bei dem natürlichen Schwefelmolybdän löste man die erhaltene Säure in Ammoniak, und zog das Gewicht der dabei zurückbleibenden Bergart vom Resultate ab. Es ist demnach kein Zweifel, dass das natürliche und künstliche Schwefelmolybdän die gleiche Zusammensetzung $Mo\ S_2$ haben.

Die Quantitäten der jenen 4 schwedischen Proben von Molybdänglanz (I—III. von Lindås, IV von Bohus) beigemengten Bergarten sind in den folgenden vollständigen Resultaten der angestellten Analysen enthalten:

	I.	II.	III.	IV.
Bergart	2,876	0,800	1,1215	3,1364
Molybdän	57,368	58,627	58,4700	57,1534
Schwefel	39,756	40,573	40,4085	39,7102
	100,000	100,000	100,0000	100,0000.

Diese Analysen weichen von den früher von Buchholz, Brandes u. Seybert angestellten ab, weil diese Chemiker die Bergart nicht genau bestimmt und nach einem unsicheren Atomgewichte des Molybdäns gerechnet haben.

Sollen nun jene Versuche der Oxydation des Schwefelmolybdäns dazu dienen, das Atom des Molybdäns zu bestimmen, so muss man das Atom des Schwefels als unzweifelhaft bestimmt zu Grunde legen. Dieses ist aber von Berzelius durch Verwandlung eines gegebenen Gewichts Chlorsilbers in Schwefelsilber, und somit nach den Atomzahlen des Chlors und des Silbers = 200,75 bestimmt. Erdmann und Marchand haben dagegen durch die Analyse des Schwefelquecksilbers die Atomgewichtszahl des Schwefels zu 200,000 gefunden. Der Ausgangspunct für Erdmann's und Marchand's Zahl steht nicht allein im Zusammenhange mit der Atomzahl des Quecksilbers, sondern, und was die wichtigste Frage ist, ob man sicher war, dass das Schwefelquecksilber keine mechanische Einmengung von metallischem Quecksilber enthielt? Da in dieser Richtung keine Prüfung ausgeführt war, so haben die Verff. jene Atomzahl des Schwefels, obgleich sie sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich hat, nicht unbedingt annehmen wollen. Was wiederum Berzelius's Atomzahl des Schwefels betrifft, so war es möglich, dass vielleicht eine geringe Quantität Chlorsilber, umschlossen vom gebildeten Schwefelsilber, der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases entzogen wurde. Deswegen behandelten die Verff. 5,5967 Grm. Chlorsilber mit Schwefelwasserstoffgas und erhielten 4,8395 Grm. Schwefelsilber, woraus unter Annahme der Berzelius'schen Atomgewichte für Chlor und Silber das Atomgewicht des Schwefels = 200,71 gefunden wird. Als aber das Schwefelsilber in reiner Salpetersäure aufgelöst wurde, blieb eine kleine Quantität ungelöst, welche von dem unzersetzt gebliebenen

Chlorsilber herrührte, und demnach muss die Zahl 200,71 als Atomgewicht des Schwefels zu hoch sein.

Unter so bewandten Umständen haben die Verff. das Atom des Molybdäns einmal a) nach dem Atom S = 200,75 Berz. und ein zweites Mal b) nach dem Atom 200,00 Erdm. u. March. berechnet. Die geringe Differenz unter diesen beiden Zahlen macht bei dieser Berechnung für die beiden entsprechenden Atomgewichte des Molybdäns schon über 13 Einheiten aus.

Das Atom des Molybdäns nach a) wird nämlich = 588,966
b) = 575,829.

Dass das unter a angeführte Atomgewicht zu hoch sein muss, geht nicht allein aus dem Einwurfe hervor, der über die Bestimmung des Atomgewichts vom Schwefel oben gemacht wurde, sondern findet in anderen folgenden Umständen eine Bestätigung.

Ohne ein zu grosses Gewicht auf die Reductionsversuche der Molybdänsäure durch Wasserstoffgas zu legen, so spricht doch der daselbst angeführte 2te Versuch für das At. b.

Die Analysen des dreifach-molybdänsauren Kali's (die in der folgenden No. mitgetheilt werden), des einzigen Salzes, das man ganz rein darstellen kann, stimmen viel besser mit den nach b als mit den nach a berechneten Werthen überein.

Den entschiedensten Beweis für die geringere Atomzahl des Molybdäns liefern die Resultate, welche aus den Zusammenschmelzungsversuchen von Molybdänsäure mit kohlensauren Alkalien abgeleitet wurden, denn diese Resultate stimmen unter einander und ebenso mit dem Atomgewichte b sehr gut überein. (*Journ. f. prakt. Chem. Bd.* 44. S. 301—321.)

Ueber die unorganischen Bestandtheile des Maulbeerbaums, von Thorst. John Herapath.

Herapath hat Analysen der Aschenbestandtheile des schwarzen Maulbeerbaumes, *Morus nigra*, angestellt, und dabei auf die Ablagerung derselben in den verschiedenen Organen der Pflanze besonders Rücksicht genommen. Die Resultate der Analysen nach Abzug der Kohlensäure sind in folgender Tabelle enthalten. Die Spalte *A.* enthält die Aschenbestandtheile des Saftes aus den Beeren, *B.* des Saftes aus den Blättern, *C.* des Saftes der Zweige; *D.* die Aschenbestandtheile der holzigen Substanz der Beeren, *E.* die der holzigen Substanz der Blätter, *F.* die der holzigen Substanz der Zweige; *G.* die Aschenbestandtheile der Cellulose der Beeren, *H.* der Cellulose der Blätter, *I.* der Cellulose der Zweige; *K.* enthält die Aschenbestandtheile der die Zellen incrustirenden Substanz der Beeren, *L.* die derselben Substanz der Blätter, und *M.* die derselben Substanz aus den Zweigen.

Lösliche Salze:	A.	B.	C.	D.	E.	F.
Schwefelsäure	7,121	14,918	Spuren	0,171	6,018	8,492
Phosphorsäure	1,451	0,342	Spuren	—	—	—
Kali	32,232	34,569	22,727	2,416	7,290	10,801
Natron	18,907	11,694		10,754		
Chlornatrium	1,364	3,306	7,264	0,212	—	Spuren
Unlösl. Salze:						
Kalk	10,447	11,134	41,542	12,530	39,119	42,629
Talkerde		0,709	Spuren	—	0,572	Spuren
Phosphors. Kalk	24,716	16,438	28,467	16,682	21,515	16,279
- - Talkerde	Spuren	Spuren	Spuren	—	—	—
- - Manganoxydul	Spuren	—	—	—	—	—
- - Eisenoxyd	1,424	Spuren	—	11,493	3,611	6,260
Eisenoxyd	—	—	—	—	—	—
Schwefels. Kalk	Spuren	Spuren	—	—	—	—
Kieselsäure	2,341	6,890	—	15,742	21,875	15,629
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

Lösliche Salze:	G.	H.	I.	K.	L.	M.
Schwefelsäure	Spuren	Spuren	—	0,188	6,520	8,893
Phosphorsäure	—	—	—	—	—	—
Kali	2,215	2,662	9,101	14,134	7,678	10,865
Natron						
Chlornatrium	—	—	—	0,251	—	Spuren
Unlösl. Salze:						
Kalk	4,032	3,989	27,252	13,510	42,055	40,619
Talkerde	—	Spuren	—	—	0,620	—
Phosphors. Kalk	44,205	31,594	—	46,722	20,836	23,844
- - Talkerde	—	—	—	—	—	—
- - Manganoxydul	—	—	—	—	—	—
- - Eisenoxyd	40,299	25,836	—	8,847	1,771	0,050
Eisenoxyd	—	—	48,664	—	—	—
Schwefels. Kalk	—	—	—	—	—	—
Kieselsäure	9,249	35,919	14,683	16,348	20,520	15,729
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

(*Quart. Journ. of the chem. Soc. of London* 1848. *Vol. I. No. II. p.* 103—117.)

Ueber das Orcin und seine Derivate, von Laurent und Gerhardt.

(Unveränderte Formeln nach Gerhardt u. Laurent.)

Man nimmt im Allgemeinen für das krystallisirte und trockne Orcin die Formeln $C_{16} H_{10} O_{4} + 3 Aq$ u. $C_{16} H_{10} O_{4}$ an.

Die Verff. haben ein Bromorcin $C_7 H_5 Br_3 O_2$ erhalten, das sich bei Behandlung von Orcin mit Brom sehr leicht bildet und in seidenartigen Nadeln krystallisirt.

Kali löst dieses Bromorcin unmittelbar mit dunkelvioletter Farbe auf. Bei der Analyse fand man darin 23,1 p. c. Kohlenstoff.

Diese Formel macht es nothwendig, für das Orcin die schon früher von GERHARDT vorgeschlagenen Formeln $C_7 H_8 O_2$ u. $C_7 H_8 O_2 + H_2O$ für das getrocknete und krystallisirte Orcin anzunehmen. Das Orcin tritt dadurch in die Salicylreihe und ist dem Saligenin von PIRIA isomer. Der Zusammenhang zwischen Orcin und seinen krystallisirbaren Derivaten ist folgender:

Lecanorin, $C_{16} H_{14} O_7$ (Lecanorsäure), liefert beim Kochen mit Barytwasser Kohlensäure und Orcin. $C_{16} H_{14} O_7 + H_2 O = 2 (CO_2 + C_7 H_8 O_2)$.

Pseuderythrin, $C_{10} H_{12} O_4$, bildet sich beim Kochen vom Lecanorin mit Alkohol und einem Alkali, neben Kohlensäure und Orcin. $C_{16} H_{14} O_7 + C_2 H_6 O = CO_2 + C_7 H_8 O_2 + C_{10} H_{12} O_4$.

Das Pseuderythrin verwandelt sich beim Kochen mit Alkalien in Alkohol, Kohlensäure, Weingeist und Orcin. $C_{10} H_{12} O_4 + H_2 O = CO_2 + C_2 H_6 O + C_7 H_8 O_2$.

Die Formeln, welche von GERHARDT und LAURENT für das Lecanorin und Pseuderythrin aufgestellt werden, stimmen mit den Resultaten der Analysen von SCHUNCK, LIEBIG, KANE, ROCHLEDER und HELD überein.

Was endlich das Orcein, $C_7 H_7 N O_3$, anbetrifft, so stehen die folgenden Relationen mit den Analysen von DUMAS sehr gut im Einklange: $C_7 H_8 O_2 + O_2 + N H_3 = 2 H_2 O + C_7 H_7 N O_3$. (*Compt. rend. T. XXVII. p.* 164—165.)

Vorkommen der Phosphorsäure in gewissen Mergelarten und die Bestimmung derselben, nach J. C. NESBIT.

NESBIT hat in einigen Mergeln der oberen grünen Sandsteinformation einen auffallend grossen Gehalt an Phosphorsäure gefunden, nämlich 2,31 p. c. Indem derselbe sich der von FRESENIUS vorgeschlagenen Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure in Eisenoxyd und Thonerde enthaltenden Flüssigkeiten bediente, machte er die Bemerkung, dass die phosphorsaure Ammoniaktalkerde, welche mittels eines Gemisches von schwefelsaurer Talkerde, Salmiak, Aetzammoniak aus den Lösungen von phosphrosaurem Eisenoxyd und phosphorsaurer Thonerde in Salzsäure, Ammoniak und Weinsäure gefällt wird, leicht mit einer, je nach der Concentration der Flüssigkeit und deren Gehalt an Weinsäure wechselnden Menge von Thonerde und Eisenoxyd verunreinigt wird. Diese Fehlerquelle konnte umgangen werden, wenn man die Lösungen der phosphorsauren Verbindungen so weit verdünnte, bis sie eine hell strohgelbe Farbe angenommen hatten und einen bedeutenden Ueberschuss von Wein-

säure und Ammoniak anwandte. Schon das Ansehen des Niederschlags verräth in der Regel den Gehalt an Eisenoxyd und Thonerde, denn er verliert mit diesem Gehalte zugleich an seiner krystallinischen Beschaffenheit, und erscheint, nachdem man die gefällte Flüssigkeit 24 Stunden lang in Ruhe gelassen hat, noch mehr flockig als im richtig beschaffenen Zustande. Befolgte man indessen die angegebenen Vorsichtsmaassregeln, so erhielt man sehr genaue Resultate, und es liess sich Eisen in jenem Niederschlage nur noch mit Hülfe von Schwefelcyankalium nachweisen. In solchen Fällen, wo man einen Eisengehalt findet, muss man den Niederschlag nochmals lösen, Weinsäure dazusetzen und nochmals mit Ammoniak fällen.

Die andere von FRESENIUS und WILL angegebene Methode, die Lösung der Thonerde und des Eisenoxyds in Salzsäure, der nöthigenfalls noch Eisenchloridlösung hinzugesetzt wird, bis zum Erscheinen eines Niederschlags mit Ammoniak zu versetzen, und dann mit Essigsäure und essigsaurem Natron zu behandeln etc., lässt sich nach NESBIT nicht anwenden, wenn zugleich Thonerde in der Lösung enthalten ist. Die Phosphorsäure wird unter solchen Umständen vollständig in Verbindung mit Thonerde und Eisenoxyd gefällt, wenn eine essigsaures Natron enthaltende Flüssigkeit gekocht wird. Wenn man nun nachher den phosphorsauren Niederschlag mit Schwefelammonium behandelt, so wird nur das phosphorsaure Eisenoxyd zerlegt, während die Thonerde ihre Phosphorsäure nicht an das Ammoniak abgiebt. Man findet daher, wenn die Flüssigkeit vom Niederschlage abfiltrirt wird, in letzterem immer noch Phosphorsäure. *(Quart. Journ. of the chem. Soc. of London.* 1848. *Vol. I. No. I. p.* 44—45.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Zusammendrückbarkeit des Wassers, von Grassi. Der Verf. ist mit einer Untersuchung der Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten beschäftigt, die Versuche werden nach der von REGNAULT im vorigen Jahre beschriebenen Methode und in dessen Laboratorium angestellt. Die Resultate, von denen hier nur vorläufig die auf reines Wasser bezüglichen mitgetheilt werden, sind nach LAMÉ's Formel berechnet. Weitere Untersuchungen, deren der Verf. noch einige, mit Aether, Weingeist etc., anstellte, sollen in der Folge ausführlicher mitgetheilt werden.

Es ergiebt sich aus den nachstehenden Zahlen das merkwürdige Resultat, dass die Zusammendrückbarkeit des luftfreien destillirten Wassers in dem Maasse abnimmt, wie seine Temperatur zunimmt. Folgende Zahlen sind die Mittel aus einer grossen Anzahl einzelner Beobachtungen:

Temp.	Zusammendrückbarkeit	Temp.	Zusammendrückbarkeit
0°	0,0000 505601	25,9°	0,0000 458425
10,8°	0,0000 487053	34,8°	0,0000 453727
13,4°	0,0000 483777	43,0°	0,0000 444137
15,5°	0,0000 477440	53,3°	0,0000 443365

(Compt. rend. T. XXVII. p. 153.)

Analyse des Cyanblei's, von L. KUGLER. Der Niederschlag, der entsteht, wenn basisch essigsaures Bleioxyd mit Blausäure, bei Zusatz von Ammoniak

gefällt wird, ist von gelblich weisser Farbe, riecht nach Blausäure und hat die Zusammensetzung Pb Cy + PbO + HO. Man fand nämlich in zwei Analysen:

	I.	II.
Blei	87,22	87,22
Kohlenstoff	2,80	2,77
Wasserstoff	0,26	0,20
Stickstoff	2,34	2,34
Sauerstoff	7,30	7,47
	100,00	100,00.

(*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI. S. 63—65.*)

Pharmacie.

Ueber das rothe Iodquecksilber, von Dr. Mohr.

Mohr hat die Methode, das Iodquecksilber direct aus seinen Bestandtheilen zusammenzusetzen, im Zusammenhange mit seinen Arbeiten für den Commentar der preuss. Pharmakopöe geprüft. Bei dem Vortheile, den diese Methode vor der Bereitung auf nassem Wege hat, dass man das Präparat gleich trocken und ohne weitere Verluste erhält, hat er den Nachtheil bemerkt, dass sich beim Eintrocknen der Masse, auch wenn das Iod in nur eben hinreichender Menge vorhanden ist, eine beträchtliche Menge Iod verflüchtigt, während im Präparate Iodür bleibt. Derselbe hat, um dieses Verhalten näher zu ermitteln, einige Versuche angestellt, welche zeigten, dass man durch directes Zusammenreiben von Iod mit Quecksilber, auch wenn ersteres überschüssig ist, immer ein iodürhaltiges Präparat bekommt, das indessen beim Sublimiren ein reines Sublimat von Iodid liefert, indem das Iodür in Iodid und Metall zerfällt. Es scheint wohl natürlich, dass sich bei dieser Bereitungsweise zuerst Iodür bildet, das dann in Iodid übergeht, wobei mit der Zunahme des Iodids die Einwirkung des Iods auf das davon immer mehr eingehüllte Iodid erschwert wird. Die Versuche sind folgende:

Eine Porcellanschale mit Pistill wurde genau abgewogen. Das Pistill war so klein, dass man es ganz in die Schale legen und diese dann mit einer Glasscheibe bedecken konnte. 89,16 Grm. reines Quecksilber wurden mit der äquivalenten Menge Iod, 112 Grm., in dieser Schale unter Befeuchtung mit Weingeist zusammengerieben. Erst tödtete sich das Quecksilber, dann entstanden hier und dort rothe Puncte und bald darauf trat unter merkbarer Wärmeentwickelung eine rothe Farbe hervor, die rasch an Intensität zunahm. Die Masse wurde über Nacht sich selbst überlassen und am anderen Tage die Schale ins Wasserbad gesetzt. Es entstanden bald die violetten Ioddämpfe. Um dieselben nicht zu verlieren, wurde eine kleine Porcellanschale mit Aetzkalilösung in die grosse Schale gesetzt und beide mit der Glasplatte bedeckt. Die Ioddämpfe wurden allmälig absorbirt, und als keine mehr erschienen, wurde die Glasplatte abgehoben und das Austrocknen auf dem Wasserbade vollendet. Die angewandten Substanzen (89,16 + 112) hätten 201,16 Grm.

Iodquecksilber geben müssen; allein es waren nur 194,86 Grm. erhalten und demnach 6,30 Gram. Iod verflüchtigt worden.

Das lebhaft rothe Pulver wurde mit officineller Iodtinctur zum Brei angerieben, über Nacht stehen gelassen und am anderen Tage, wie oben, ausgetrocknet. Es entstanden auch hier Ioddämpfe, und das Product wog diesmal 196,2 Grm., hatte also 1,34 Grm. an Gewicht zugenommen; allein es fehlten immer noch 4,96 Grm. an dem Gewichte der Verbindung, wenn sie reines Iodid sein sollte. Bei der Sublimation zeigte sich ein Anflug von metallischem Quecksilber, welches am höchsten stieg und in Gestalt von wirklichen Tropfen abgewischt werden konnte.

Mohr empfiehlt, bei der Bereitung im Grossen, die directe Verbindung mit darauf folgender Sublimation als die vortheilhafteste, weil natürlich die Vorarbeiten, welche die zur Darstellung dieses Präparates auf nassem Wege erforderlichen Substanzen mit sich bringen, wegfallen. Bekanntlich erhält man beim Sublimiren des rothen Pulvers, das merkwürdige gelbe Iodid (das beim Ritzen wieder roth wird). Dieses schmilzt und siedet bei starkem Feuer wie Wasser. Man soll die Sublimation langsam, bei sehr gemässigtem Feuer vornehmen, damit die bereits verdichtete Masse nicht wieder schmilzt und zurückfliesst. (*Arch. d. Pharm.* 2. *R. Bd. LV. S.* 29—30.)

Kleine Mittheilungen.

Pharmaceutische Mittheilungen, von Hüaschmann. *Extractum Pulsatillae.* Der Verf., Apotheker zu Stäfa, ist der Ansicht, dass das *Extractum Pulsatillae* ein wirkungsloses Präparat ist. Derselbe sagt: Die *Anemone pratensis* entwickelt im lebenden, gesunden Zustande keinen oder wenig Geruch. Werden dagegen ihre Glieder verletzt, zerschnitten oder zerstossen, so verbreiten sie schnell und bei ganz niedriger Lufttemperatur gewisse sehr flüchtige Stoffe, welche Nase und Augen reizen und beim Kauen grosse Schärfe kundgeben. Bei der Extractbereitung, geschehe sie noch so vorsichtig, und die Verdunstung des Presssaftes nur im Wasserbade, gehen natürlich diese Bestandtheile rein verloren. Für diese Wahrheit spricht unser officinelles Extract, spricht das Destillat, wenn wir die Verdunstung in der Retorte bewerkstelligen, und zum Abscheiden des Anemonins und der Anemonsäure dasselbe bei Seite stellen. Die Pulsatilla wird ihre ganze Wirksamkeit, wie noch so manches andere Vegetabil, nur dann vollständig bethätigen können, wenn entweder sie selbst oder ihr Presssaft in frischem Zustande gereicht wird. Ob der letztere in Verbindung mit Alkohol namhafte Kräfte für die Dauer beibehält, müssten Versuche ausmitteln. Der Verf. hat selbst die günstigste Meinung von diesem Präparate.

Buttersäure. Seitdem Redtenbacher nachgewiesen hat, dass das Johannisbrot Buttersäure enthält, hat Masson (Centralbl. 1847. S. 309) eine Vorschrift zur Bereitung der Buttersäure aus Johannisbrot gegeben, die er der Wohlfeilheit wegen empfahl. Hüsschmann bemerkt, dass er bei genauer Befolgung dieser Vorschrift auch genau dieselbe Ausbeute, wie Masson, erhalten habe. (*Mittheil. des Schweizer. Apothekervereins.* 1. *Jahrg.* 1848. *S.* 90 u. 92.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld in Leipzig.

Pharmaceutisches Central Blatt.



11. October 1848. **№ 46.**

Redaction: *Dr.* W. Knop.

Chemie.

Ueber die Verbindungen der Molybdänsäure, von L. Svanberg u. H. Struve.

Die folgende Abhandlung enthält ausführliche Angaben über Darstellung einer reinen Molybdänsäure, über mehrere Kali-, Natron-, Ammoniak-, Baryt-, Bleioxyd- und Silberoxydsalze der Molybdänsäure und über die besondern Eigenschaften einer Molybdänsäure, die einen geringen Gehalt an Phosphorsäure enthält.

Darstellung der reinen Molybdänsäure. Die Verff. haben die Molybdänsäure aus einem schwedischen sehr reinen Molybdänglanze von Lindas in Smaland dargestellt. Das gepulverte Mineral wurde auf einer flachen Schale geröstet, wobei es oft aufgelockert werden musste. Die durch die Oxydation gebildete Molybdänsäure zog man mit Ammoniak aus der Masse aus, welche letztere dann von Neuem geröstet und ebenso weiter behandelt wurde. Die Lösung der Molybdänsäure in Ammoniak enthielt noch geringe Mengen Thonerde, Kupferoxyd und ausserdem Phosphorsäure. Sie wurde nun mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Kali abgedampft, die dabei ausgeschiedene Thonerde filtrirte man ab und brachte das Filtrat zur Trockne. Den trocknen Rückstand glühte man im Platintiegel und zog die Masse mit Wasser aus. Es blieb hierbei Thonerde und Kupferoxyd; in die Lösung gingen, neben molybdänsaurem und kohlensaurem Kali, schwefelsaures u. phosphorsaures Kali.

Diese Lösung wurde von Neuem zur Trockne verdunstet, die zurückbleibende Salzmasse mit ihrem doppelten Gewichte Schwefel ge-

mengt und das Ganze in einem locker verschlossenen Glase oder Porcellangefässe so lange erhitzt, bis der überschüssige Schwefel verdampft war und die Masse schwach rothglühte. Nach erfolgter Abkühlung behandelte man mit heissem Wasser, wobei eine schwarzgrüne Masse ungelöst blieb, während eine rothe Lösung erhalten wurde. Man filtrirte nun so heiss als möglich, und setzte dann zum Ungelösten wieder heisses Wasser. Als dieses Wasser nicht mehr gelb gefärbt wurde, setzte man einige Tropfen von kohlensaurem Kali hinzu und erwärmte Alles unter Umrühren, bis es ins Kochen gelangte. Diese Behandlung mit Wasser, kohlensaurem Kali und Filtriren setzte man so lange fort, bis eine Probe der abfiltrirten Flüssigkeit beim Versetzen mit Salzsäure weder Schwefel ausschied, noch nach Schwefelwasserstoff roch. Durch diese Behandlung zieht man alle beigemengten Säuren und allen überschüssigen Schwefel aus dem Schwefelmolybdän aus. Das Schwefelmetall nimmt nach und nach eine rein schwarze Farbe an und überall, wo man es mit einem Glasstabe drückt, tritt gleich der Metallglanz des Schwefelmolybdäns hervor. Darauf behandelte man das Schwefelmetall mit salzsäurehaltigem Wasser und wusch es mit heissem Wasser auf dem Filter gut aus. Aus diesem reinen Schwefelmolybdän erhält man durch Oxydation, entweder mittels Salpetersäure oder des Röstens, leicht reine Molybdänsäure. Solche Säure verflüchtigt sich aus einem offenen Platintiegel bei starker Rothglühhitze ganz vollständig. Zur Darstellung von molybdänsauren Salzen kann man oft eine nicht so reine, auf einfachere Weise dargestellte Säure benutzen. So erhält man durch theilweise Fällung einer Lösung von roher Molybdänsäure — d. h. solcher, wie man sie nach der Röstung des Minerals erhält — in Ammoniak leicht eine Molybdänsäure, die nur Spuren von Phosphorsäure enthält. Diese Methode ist sehr einfach und kann in vielen Fällen angewendet werden.

Neutrales molybdänsaures Kali, $KO\ MoO_3 + \frac{1}{2}HO$, bildet sich rein, wenn dreifach-molybdänsaures Kali nach und nach in Weingeist von 95 p. c., in welchem man zuvor Kali gelöst hat, eingetragen und damit geschüttelt wird. Es setzt sich wie ein Oel in der Flüssigkeit ab, worauf man den Weingeist abhebt, durch neuen ersetzt, und wenn das Salz genug ausgewaschen ist, dieses in einer Schale über Aetzkalk und Schwefelsäure krystallisiren lässt. Man erhält dasselbe Salz, aber mit nicht abscheidbaren Antheilen kohlensauren Kali's gemengt, wenn man irgend ein molybdänsaures Ammoniaksalz mit überschüssigem kohlens. Kali zersetzt und zum Syrup abdampft, aus dem es sich in der Kälte abscheidet.

Eigenschaften. Das neutrale molybdänsaure Kali krystallisirt in vierseitigen Säulen mit zwei Abstumpfungsflächen, die auf den schmäleren Seitenflächen aufgesetzt sind. Es ist leicht löslich in Wasser, selbst nach dem Glühen. Beim Erhitzen verliert es sein Wasser und zerfällt in ein weisses Pulver. Es schmilzt erst bei der höchsten Temperatur, die man mit einer Lampe mit doppeltem Luftzuge hervorbringen kann, fliesst dabei ganz ruhig, erstarrt augen-

blicklich krystallinisch, so wie man die Hitze ein wenig vermindert. Wenn es abgekühlt ist, so zerfällt es durch und durch in ein weisses Pulver. Dieses Zerfallen ist sehr auffallend und verdient alle Aufmerksamkeit. Das Salz zerfliesst, wenn es längere Zeit an der Luft liegt, absorbirt begierig Kohlensäure aus der Luft und geht dabei nach und nach in andere Salze über. Obgleich es in Alkohol unlöslich ist, so wird es doch durch Alkohol aus der ganz concentrirten Lösung in Wasser nur als ein Oel abgeschieden.

Analyse. Es sind in Nachstehendem die Resultate der Analysen I. vom wasserhaltigen und II. vom wasserfreien (geglühten) Salze gegeben. Da diese Arbeit hauptsächlich zur Bestimmung des Atomgewichts des Molybdäns dienen sollte, so sind auch hier die Berechnungen oftmals mit den beiden Atomgewichten a) Mo = 588,966 u. b) Mo = 575,829 verglichen; der Grund hiervon ergiebt sich aus dem S. 715 der vorigen No. hierüber Angegebenen. Das Kali wurde als schwefelsaures, die Molybdänsäure durch Zusatz von überschüssigem Schwefelammonium und darauf von Salzsäure als Schwefelmolybdän abgeschieden und aus dem Verluste bestimmt. Der Kaligehalt ist stets etwas zu hoch gefunden; der Grund davon ergiebt sich leicht aus der Betrachtung der Darstellungsweise, und aus der leichten Oxydirbarkeit des Schwefelmolybdäns.

			At. Mo. a.			At. Mo. b.	
I. KO	39,663	1 =	588,856	38,385	1 =	588,856	38,717
MoO_3	56,598	1 =	888,966	57,949	1 =	875,829	57,585
HO	3,739	½ =	56,239	3,666	½ =	56,239	3,698
	100,000		1534,061	100,000		100,000	100,000.

				At. Mo. a.		At. Mo. b.	
II. KO	41,203	41,203	40,707	1 = 588,856	39,840	1 = 588,856	40,204
MoO_3	58,797	58,797	59,293	1 = 888,966	60,160	1 = 875,829	59,796
	100,000	100,000	100,000	1477,822	100,000	1464,685	100,000.

Zweifach-molybdänsaures Kali ist von den Verff. zwar nicht isolirt, doch scheint seine Existenz nicht zweifelhaft und das Salz in der krystallinischen Masse, die man erhält, wenn dreifach molybdänsaures Kali mit der erforderlichen Menge kohlensauren Kali's zusammengeschmolzen wird, enthalten zu sein. Bei der Behandlung mit Wasser zerfiel die Verbindung in dreifach- und einfach-molybdänsaures Salz.

Das Doppelsalz, $3 (KaO\ 2\ Mo\ O_3) + KaO\ 3\ Mo\ O_3 + 6\ HO$. Setzt man unter beständigem Umrühren concentrirte Salpeter- oder Salzsäure zu einer Lösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Kali, so entsteht bei jedem hineinfallenden Tropfen von Säure eine Fällung, die sich bald wieder auflöst. Fährt man mit dem Hinzusetzen von Säure so lange fort, bis das Gefällte sich nicht mehr ganz klar wieder löst, und überlässt man dann das Ganze der Ruhe, so krystallisirt nach und nach dieses Salz heraus. War die Lösung sehr concentrirt, so fällt es schon nach einigen Augenblicken nieder. Die

Ausscheidung dieses Salzes aus concentrirten Lösungen findet schon statt, wenn gleich die Flüssigkeit noch stark alkalisch reagirt. Das herauskrystallisirte Salz sammelt man auf einem Filter, darf es aber nicht mit Wasser auswaschen, sondern muss, so wie die Mutterlauge abgeflossen ist, es augenblicklich zwischen Fliesspapier so schnell als möglich trocknen.

Eigenschaften. Bei langsamer Krystallisation erhält man das Salz in sechsseitigen Prismen, an welchen besonders vier Flächen vorherrschend sind. Die Abstumpfungsflächen sind auf den beiden schmäleren Flächen aufgesetzt. Geht die Abscheidung des Salzes rasch von Statten, so zeigt es sich unter dem Mikroskope als Rhomboëder, die sich in der Mitte sternförmig durchschneiden. Das Salz enthält Krystallwasser, das es beim Erhitzen verliert; beim Glühen schmilzt es, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und ist dann schwer löslich in Wasser. In kaltem Wasser ist es löslich, zersetzt sich aber dabei ganz leicht, so dass es nur entweder in ganz trocknem Zustande oder in den Flüssigkeiten, aus welchen es abgeschieden ist, von Bestand ist. Will man es in Wasser auflösen, so zersetzt es sich in das folgende Salz, das dreifach-molybdänsaure Kali, und in neutrales molybdänsaures Kali.

Die Analysen des Salzes von verschiedenen Bereitungen, und zwar I. vom wasserhaltigen, II. vom wasserfreien, sind:

						At. Mo. a.	At. Mo. b.
I. KO	21,267	21,385	20,814	22,035	4	21,353	21,584
MoO_3	72,881	72,932	73,074	74,247	9	72,529	72,232
HO	5,752	5,683	6,114	3,718	6	6,118	6,184
	100,000	100,000	100,002	100,000		100,000	100,000.

		At. Mo. a.		At. Mo. b.	
II. KO	22,600	4 = 2355,424	22,744	4 = 2355,424	23,007
MoO_3	—	9 = 8000,694	77,256	9 = 7882,461	76.993
		10356,118	100,000	10237,885	100,000.

Dreifach-molybdänsaures Kali, $KaO\ 3\ MoO_3 + HO$ (lufttrocken), ist dasjenige Salz, welches die Molybdänsäure am leichtesten bildet, und daher am besten rein zu erhalten ist. Man stellt es aus dem vorigen Doppelsalze dar, indem man dasselbe mit Wasser übergiesst und darin oft bewegt. Es wird dadurch ganz vollständig zersetzt und lieferte bei einem Versuche 80,695 Th. 3fachsauren Salzes. Der Rechn. zufolge müssen $2\ (4\ KO + 9\ MoO_3 + 6\ HO)$, indem sie zerfallen in $5\ (KO\ 3\ Mo\ O_3 + 3\ HO)$ u. $3\ (KO\ MoO_3 + x\ HO)$, 81,438 p.c. dieses Salzes geben. Das 3fach-molybdäns. Kali scheidet sich bei der Zersetzung des Doppelsalzes als sehr schwer löslich aus. Diese Zersetzung erfordert einige Tage Zeit; will man sie aber beschleunigen, so hat man nur nöthig, die Flüssigkeit zu erwärmen. Wendet man grössere Quantitäten vom Doppelsalze an, so verdickt sich bei der Ausscheidung des dreifach-molybdänsauren Kali's die Flüssigkeit so stark, dass Alles zu einer steifen Masse gesteht. Ist die Zersetzung

erfolgt, d. h. nimmt nach einiger Zeit der Niederschlag nicht mehr an Consistenz und Volumen zu, so giebt man die ganze Masse auf ein Filter und wäscht sie mit Wasser sorgfältig aus. Das reine Salz trocknet man am besten an der Luft und dann bei gelinder Wärme, denn setzt man es noch ganz feucht einer Temperatur von 100° aus, so löst sich ein Theil in heissem Wasser auf. Der Niederschlag, der im feuchten Zustande ein sehr grosses Volumen einnimmt, schrumpft beim Trocknen bedeutend zusammen. — Man erhält dieses Salz ferner, wenn man zu einer Lösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Kali einen Ueberschuss von Salpetersäure hinzusetzt und das Ganze längere Zeit stehen lässt. Hier scheiden sich neben dem dreifach-molybdänsauren Kali theils andere molybdänsaure Salze, die man durch die Krystallform erkennen kann, aus, theils Salze, die nicht krystallinisch sind. Ist die Absonderung erfolgt, so bringt man Alles auf ein Filter und wäscht es mit kaltem Wasser gut aus. Hierdurch lösen sich die anderen Salze auf und ein Theil derselben geht noch in dreifach-molybdänsaures Kali über. Dann behandelt man den Niederschlag mit kochendem Wasser, wodurch das dreifach-molybdänsaure Kali aufgelöst wird und abfiltrirt werden kann. Aus diesem Filtrat setzt sich später nach und nach das Salz ab. —

Eigenschaften. Dieses Salz erscheint, wenn seine Ausscheidung rasch von Statten ging, als ein voluminöser weisser Niederschlag, unter dem zusammengesetzten Mikroskope aber als aus lauter feinen Nadeln bestehend. Erfolgt die Ausscheidung sehr langsam, so erscheint es nadelförmig mit einem schönen Seidenglanze, zumal wenn es unter Wasser mit einem Glasstabe umgerührt wird; diesen Glanz behält das Salz auch nach dem Trocknen. Ist das Salz einmal ausgeschieden, so ist es fast unlöslich in kaltem Wasser; von kochendem Wasser wird es aber in grossen Quantitäten aufgelöst und aus dieser Auflösung scheidet es sich erst nach langer Zeit wieder aus. In Flüssigkeiten, die andere Salze enthalten, wie Salpeter, ist es selbst beim Kochen fast unlöslich. Beim Glühen verliert es sein Krystallwasser, schmilzt, darauf krystallinisch erstarrend und ist in letzterem Zustande selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich.

Analysen: I. vom lufttrocknen, II. vom wasserfreien Salze.

				At. Mo. a.				At. Mo. b.	
I.	KO	16,869	1 =	588,856	16,388	1 =		588,856	16,570
	MoO_3	73,756	3 =	2666,898	74,221	3 =		2627,487	73,935
	HO	95,92	3 =	237,437	9,391	3 =		337,437	9,495
		100,000		3593,191	100,000			3553,780	100,000.
				At. Mo. a.				At. Mo. b.	
II.	KO	18,546	1 =	588,856	18,087	1 =		588,856	18,308
	MoO_3	81,454	3 =	2666,898	81,913	3 =		2627,487	81,692
		100,000		3255,754	100,000			3216,343	100,000.

Behandelt man dreifach-molybdänsaures Kali in einem Strome

von Wasserstoffgas, so entsteht erst, wenn das Salz geschmolzen ist, eine Einwirkung. Es tritt eine Reduction ein, in der sich Wasser bildet, und die schmelzende Masse geht nach und nach in eine feste über, wobei sie eine glänzend braune Farbe annimmt.

Nachdem die Reduction beendet war, behandelte man den Rückstand mit Wasser. Hierdurch löste sich ein Theil zu einer farblosen Flüssigkeit auf, während ein anderer Theil als unlöslich auf einem Filter gesammelt werden konnte. Mit blossem Auge betrachtet, erschienen einige Theile im Ungelösten mit starkem Glanze von tombackbrauner Farbe. Unter dem Mikroskope wurde dieses noch viel deutlicher. Die erhaltene abfiltrirte Lösung wurde in einem tarirten Platintiegel abgedampft, geglüht und gewogen. Das Salz bildete ein weisses Pulver und verhielt sich wie das neutrale molybdänsaure Kali. Bei dieser Reduction verloren 100 Th. dreifach-molybdänsaures Kali 5,973 Sauerstoff und gaben 45,176 neutr. molybdänsaures und 48,851 unlösliches Oxyd (Verlust) nach folgender Gleichung: $KO\ 3\ MoO_3 + 2\ HO = KO, MoO_3 + MoO\ MoO_2 + 2\ HO + 2\ O$. Vergleicht man die so eben angegebenen Procentzahlen mit den nach den At. a. und b. berechneten, so hat man:

		At. Mo. a.	At. Mo. b.
O	5,973	6,143	6,218
$KO\ MoO_3$	45,176	45,391	45,539
$MoO\ MoO_2$	48,851	48,466	48,243
	100,000	100,000	100,000.

Wenn man das mit Wasser vom neutralen molybdänsauren Kali befreite unlösliche Oxyd mit Kalilösung in der Wärme behandelt, so lösen sich bedeutende Quantitäten Molybdänsäure auf. Dasselbe trat ein, wenn man es mit Salzsäure kochte, doch wurde es hiervon viel schwächer angegriffen. Diese Reactionsversuche sprechen dafür, dass in dem ungelösten Oxyde Molybdänsäure vorhanden ist, und deswegen haben die Verff. für dieses Oxyd die Formel $MoO\ MoO_2$ und nicht die Formel $2\ MoO_2$ angenommen, welche beide Formeln dasselbe Verhältniss zwischen Sauerstoff und Molybdän ausdrücken. Es ist aber möglich, dass das Ungelöste bei der Einwirkung von Kali sich entweder durch die Umsetzung der Elemente oder dadurch, dass Sauerstoff aus der Luft aufgenommen wurde, in Molybdänsäure überging. Salpetersäure oxydirte es leicht zu Molybdänsäure.

Während man aus einer Lösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Kali durch vorsichtiges Hinzusetzen von Salpetersäure das schon oben beschriebene Doppelsalz niederschlagen kann, so werden die Erscheinungen bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Salpetersäure ganz anders. In diesem Falle entsteht augenblicklich ein bedeutender, voluminöser Niederschlag, der sich nach und nach vergrössert. In dieser Fällung kann man, wie beim dreifach-molybdänsauren Kali gezeigt wurde, verschiedene krystallinische und unkrystallinische Substanzen unterscheiden. Alles Krystallinische lässt sich durch heisses Wasser ausziehen, während ein amorpher Rückstand

bleibt. Dieses weisse Pulver, das bald sich sehr gut auf einem Filter sammeln und auswaschen lässt, bald aber immer durch die Poren des Filters hindurchgeht, ist auch eine chemische Verbindung von Molybdänsäure mit Kali. Es scheint aber, das je nach der Menge der hinzugefügten Salpetersäure, bald ein vierfach-, bald ein fünffach-molybdänsaures Kali gefällt wird. Ein Gemenge von Molybdänsäure mit etwas kalihaltiger Molybdänsäure ist es nicht, denn beim Erhitzen in einem Platintiegel schmilzt es und keine Spur von Molybdänsäure verflüchtigt sich, selbst beim stärksten Glühen. Von solchen Niederschlägen haben die Verff. die beiden folgenden Analysen ausgeführt.

I. Vierfach-molybdänsaures Kali, $KO\ 4\ MoO_3$. Es bildet ein weisses krystallinisches Pulver, ist wasserfrei, in Wasser unlöslich, leicht schmelzbar und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

				At. Mo. a.		At. Mo. b.	
KO	13,953	1	—	588,856	14,207	588,856	14,390
MoO_3	86,047	4	—	3555,864	85,793	3503,316	85,610
	100,000			4144,720	100,000	4092,172	100,000.

II. Fünffach-molybdänsaures Kali, $KO\ 5\ MoO_3$. Ein weisses, sehr feines, leicht durch das Filter gehendes Pulver, schmelzbar, krystallinisch erstarrend, wasserfrei.

				At. Mo. a.		At. Mo. b.	
KO	12,468	1	—	588,856	11,698	588,856	11,853
MoO_3	87,532	5	—	4444,830	88,302	4379,145	88,147
	100,000			5033,686	100,000	4968,001	100,000.

Die Verff. haben die Bearbeitung der Kalisalze nicht weiter fortgesetzt, erwähnen aber in den nachstehenden Notizen noch drei Salze, die weitere Untersuchungen verdienen.

Ein Salz krystallisirt in kleinen sechsseitigen Tafeln, die, wenn man sie in Wasser aufrührt, einen starken Silberglanz besitzen. Es ist in Wasser leicht löslich.

Ein anderes Salz krystallisirt in schönen diamantglänzenden spitzen Rhomboëdern, schwer löslich in Wasser, leichter in heissem Wasser; beim Abdampfen seiner Lösung verändert es sich und geht grösstentheils in dreifach-molybdänsaures Kali über. Dieses Salz schmilzt beim Glühen und erstarrt beim Erkalten mit stahlgrauer Farbe und starkem Glanze.

Ein drittes Salz scheidet sich hin und wieder, wenn man die nach dem Ausfällen mit Salpetersäure erhaltene Mutterlauge etwas erwärmt, in glänzenden vierseitigen Säulen aus.

Neutrales molybdänsaures Natron, $NaO\ MoO_3 + 2\ HO$, erhält man durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Natron und Molybdänsäure in dem der Formel des Salzes entsprechenden Verhältnisse. Bei vorsichtig gesteigerter Hitze trat unter starker Koh-

lensäureentwickelung die gegenseitige Einwirkung ein, und als bei der Rothglühhitze die ganze Masse ruhig floss, liess man den Tiegel über Schwefelsäure erkalten, wobei Alles zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrte. In Wasser löste sie sich leicht und vollständig, und als diese Lösung in der Wärme ziemlich weit abgedampft war, erstarrte sie dem grössten Theile nach krystallinisch. Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, mit sehr wenigem Wasser abgewaschen und dann so rasch als möglich zwischen Papier und hierauf noch 24 Stunden über Aetzkalk und Schwefelsäure getrocknet.

Dieses Salz bildet kleine Rhomboëder mit sehr spitzen Winkeln; es schmilzt leicht, wobei es sein Krystallwasser verliert, und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Es ist in Wasser leicht löslich.

Die Analysen sind I. vom wasserhaltigen, II. vom wasserfreien Salze:

				At. Mo. a.			At. Mo. b.	
I.	NaO	25,788	1 —	389,729	25,919	1 —	389,729	26,147
	MoO_3	59,207	1 —	888,966	59,120	1 —	875,829	58,760
	HO	15,005	2 —	224,958	14,961	2 —	224,958	15,093
		100,000		1503,653	100,000		1490,516	100,000.

				At. Mo. a.			At. Mo. b.	
II.	NaO	30,358	1 —	389,729	30,479	1 —	389,729	30,795
	MoO_3	69,642	1 —	888,966	69,521	1 —	875,829	69,205
		100,000		1278,695	100,000		1265,558	100,000.

Zweifach-molybdänsaures Natron, $NaO\ 2MoO_3 + HO$, wurde durch Zusammenschmelzen der beiden Bestandtheile in dem der Formel entsprechenden Verhältnisse dargestellt. Das Gemisch schmolz und erstarrte nach dem Erkalten zu einer weissen krystallinischen Masse, die beim Drücken oder beim Zerrühren unter Wasser in lauter nadelförmige Krystalle zerfiel. Die Salzmasse war schwer löslich in kaltem Wasser, löste sich erst nach längerer Zeit in heissem Wasser auf. Die Flüssigkeit wurde bis auf ein sehr kleines Volumen abgedampft, aber nichts desto weniger schied sich weder in der Wärme, noch während eines Stehens von drei Tagen irgend etwas Krystallinisches aus. Die concentrirte Lösung wurde darauf in einem Platintiegel im Wasserbade weiter eingedampft, wobei sich nach und nach eine weisse krystallinische Masse ausschied, während ein anderer Theil als syrupdicke Flüssigkeit zurückblieb. Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, mit wenigem Wasser abgewaschen, wobei sich der grösste Theil des Salzes wieder auflöste, dann durch Pressen zwischen Papier so rasch als möglich getrocknet und zuletzt noch einer Temperatur von 80° ausgesetzt.

Das Salz zeigte sich unter dem Mikroskope als aus vierseitigen Säulen bestehend, leicht löslich in Wasser, viel schwerer löslich in Wasser nach dem Glühen. Beim Erhitzen verliert es sein Krystallwasser, schmilzt und erstarrt beim Erkalten zu einer gelblich-weissen krystallinischen Masse.

Analysen I. vom wasserhaltigen, II. vom wasserfreien Salze:

			At. Mo. a.			At. Mo. b.	
I. NaO	17,798	1 =	389,729	17,092	1 =	389,729	17,292
MoO_3	77,552	2 =	1777,932	77,975	2 =	1751,658	77,718
HO	4,650	1 =	112,497	4,933	1 =	112,478	4,990
	100,000		2280,140	100,000		2253,865	100,000.
			At. Mo. a.			At. Mo. b.	
II. NaO	18,666	1 =	389,729	17,979	1 =	389,729	18,200
MoO_3	81,334	2 =	1777,932	82,021	2 =	1751,658	81,800
	100,000		2167,661	100,000		2141,387	100,000.

Dreifach-molybdänsaures Natron, NaO 3 MoO_3 + 7 HO. Setzt man zu einer concentrirten Lösung von Molybdänsäure in kohlens. Natron nach u. nach tropfenweise conc. Salpetersäure, so fällt hier nicht, wie beim Kalisalz, ein Doppelsalz nieder. Giebt man so viel Säure hinzu, dass die Flüssigkeit sauer reagirt, so scheidet sich nach einiger Zeit das dreifach-molybdänsaure Natron als ein voluminöser Niederschlag aus.

Dieses Salz krystallisirt ebenso, wie das entsprechende Kalisalz, ist aber in Wasser löslicher.

Das lufttrockne Salz enthält mehr Krystallwasser als das Kalisalz, verliert es beim Glühen, schmilzt und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

Analysen I. vom wasserhaltigen, II. vom wasserfreien Salze:

			At. Mo. a.			At. Mo. b.	
I. NaO	10,552	1 =	389,729	10,139	1 =	389,729	10,244
MoO_3	69,173	3 =	2666,966	69,378	3 =	2627,487	69,061
HO	20,275	7 =	787,353	20,483	7 =	787,353	20,695
	100,000		3844,048	100,000		3804,569	100,000.
			At. Mo. a.			At. Mo. b.	
II. NaO	13,235	1 =	389,729	12,747	1 =	389,729	12,917
MoO_3	86,765	3 =	2666,966	87,253	3 =	2627,487	87,083
	100,000		3056,695	100,000		3017,216	100,000.

Die Verff. haben das dreifach-molybdänsaure Natron einer Reduction mittels Wasserstoff unterworfen. 100 Th. des wasserfreien Salzes gaben hierbei 6,581 Sauerstoff ab, und hinterliessen 40,710 neutrales molybdänsaures Kali und 52,709 unlösliches Oxyd (Verlust) nach der Gleichung: NaO 3 MoO_3 + 2 HO = NaO MoO_3 + MoO MoO_2 + 2 HO + 2 O. Verglichen mit der Rechnung hat man:

		At. Mo. a.	At. Mo. b.
O	6,581	6,565	6,625
NaO MoO_3	40,710	41,823	41,393
MoO MoO_2	52,709	51,612	51,981
	100,000	100,000	100,000.

Die löslichen Natronsalze der Molybdänsäure verhalten sich,

wenn sie in der Kälte mit einem Ueberschusse von concentrirter Salpetersäure behandelt werden, anders wie die Kalisalze, welche Salze mit einem grösseren Kaligehalte fallen lassen.

Setzt man in der Kälte Salpetersäure im Ueberschusse zu einer molybdänsauren Natronlösung, so fällt selbst nach einigen Tagen nichts nieder. Erwärmt man aber dann die Flüssigkeit, so trübt sie sich augenblicklich und nach und nach entsteht ein voluminöser, gelblich gefärbter Niederschlag. Sammelt man diesen auf einem Filter, so geht er beim Auswaschen mit Wasser leicht durch das Papier, was man aber durch Hinzusetzen einiger Tropfen Salpetersäure zum Wasser verhindern kann. Das Auswaschen erfolgt sehr langsam und unvollständig, da der Niederschlag sich sehr fest an das Filter ansetzt. Nach dem Trocknen sieht der Niederschlag, der unkrystallinisch ist, gelb aus, nur an den Kanten und an der Oberfläche hat er eine blaugrüne Farbe angenommen, die durch die Einwirkung der beim Trocknen sich langsam verflüchtigenden Salpetersäure hervorgebracht wird. Erhitzt man eine Probe des Niederschlags im Platintiegel, so verflüchtigt sich der grösste Theil beim starken Glühen. Dieses Verhalten, welches schon früher von BUCHHOLZ beobachtet war, kann in einigen Fällen zur Darstellung einer reinen Molybdänsäure dienen.

Neutrales molybdänsaures Ammoniumoxyd, NH_4O MoO_3, erhält man durch Auflösen von Molybdänsäure in conc. Ammoniak und Fällen mit Weingeist von 45 p. c. Das Salz wird schnell auf einem Filter gesammelt und über Aetzkalk getrocknet.

Das Salz bildet, wenn man es mit einem Mikroskope betrachtet, kleine vierseitige Prismen mit zwei Abstumpfungsflächen. Bringt man eine kleine Probe dieses Salzes, mit sehr wenigem Wasser befeuchtet, unter das Mikroskop, so kann man beobachten, wie das neutrale Salz sich sehr rasch in ein saures Salz verändert. Es ist wasserfrei. Analyse:

		At. Mo. a.		At. Mo. b.	
NH_4O	—	1 = 324,980	26,771	1 = 324,980	27,063
MoO_3	73,379	1 = 888,966	73,229	1 = 875,829	72,937
		1213,946	100,000	1200,809	100,000.

Zweifach-molybdänsaures Ammoniumoxyd, NH_4O $2MoO_3$. Dampft man eine Lösung von Molybdänsäure in Ammoniak stark ein, wobei sie immer nach Ammoniak riechen muss, so scheidet sich dieses Salz nach und nach als weisses krystallinisches Pulver aus. Analyse:

		At. Mo. a.		At. Mo. b.	
NH_4O	—	1 = 324,980	15,544	1 = 324,980	15,649
MoO_3	84,456	2 = 1777,932	84,456	2 = 1751,658	84,351
		2102,912	100,000	2076,638	100,000.

Ein Doppelsalz, $NH_4O\ 2\ MoO_3 + NH_4O\ 3\ MoO_3 + 3\ HO$, bildet sich, wenn man eine Lösung von Molybdänsäure in Ammo-

niak in der Wärme bis zur Krystallisation abdampft, oder auch die Lösung langsam an der Luft krystallisiren lässt. Es bildet grosse sechsseitige Säulen mit zwei Abstumpfungsflächen; wasserhelle Krystalle, die sich nicht an der Luft verändern. Analyse:

		At. No. a.				At. No. b.	
NH_4O	—	2 =	649,960	11,965	2 —	649,960	12,210
MoO_3	81,548	5 =	4444,830	81,823	5 —	4379,145	81,501
HO	6,534	3 =	337,437	6,212	3 —	337,437	6,289
			5432,227	100,000		5366,542	100,000.

Durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Lösungen von Molybdänsäure in Ammoniak kann man noch verschiedene andere Salze darstellen. So findet sich hier, ebenso wie beim Kali, ein Doppelsalz, das sich beim Auflösen in Wasser in ein unlösliches, in feinen Nadeln krystallisirendes, und in ein leicht lösliches Salz zersetzt.

(Der Schluss folgt.)

Bestimmung des Kohlenstoffs im Graphit, nach Wm. B. Rogers u. R. E. Rogers.

Das Verfahren besteht in der Oxydation des Graphits mittels Chromsäure. Der Graphit wird zunächst, um jede Spur organischer darin enthaltener Materie zu zerstören, mit Schwefelsäure angefeuchtet und ausgeglüht, und darauf mit Quarzsand gemengt und zerrieben. Die Menge des Quarzsandes beträgt das Dreissig- bis Fünfunddreissigfache vom Graphit. Es kommt Alles darauf an, dass der Graphit äusserst fein zertheilt ist, denn so lange noch einige Schuppen desselben ganz sind, scheint die Chromsäure gar nicht darauf einzuwirken, während fein zerriebener Graphit in 30—40 Minuten vollkommen durch Chromsäure oxydirt wird.

Die Operation wird in folgender Weise vollführt. Man nimmt von reineren Graphitsorten ungefähr 6 Grains, zerreibt sie, wie oben angegeben, mit 200 Grains Quarzsand und mischt noch 500 Grains zweifach-chromsaures Kali dazu. Hierauf wird das Ganze in eine Retorte gebracht, mit einem Cub.-Zoll Wasser angefeuchtet, und wenn es davon durchdrungen ist, noch mit 5 Cub.-Zoll Schwefelsäure versetzt. Zu Anfang erwärmt man etwas mit einer kleinen Lampe, doch tritt die Reaction bald so lebhaft ein, wie nöthig ist, indem die Flüssigkeit grün wird und die Kohlensäure in den Kühlapparat übertritt. Späterhin erwärmt man noch einige Mal mit der Lampe, damit auch noch Sauerstoff aus dem Gemische entwickelt werde, der die Kohlensäure aus der Retorte vollkommen austreibt.

Der Apparat, in welchem man die Operation vornimmt, besteht in einer Glasretorte, deren Hals man aufwärts krümmt. In die Mündung passt ein vertikal stehendes Glasrohr, das von Aussen abgekühlt wird, damit etwa mit fortgerissene Schwefelsäure nicht in den Trockenapparat gelangt, den die Kohlensäure von hieraus durch-

strömt, worauf sie in einem Kaliapparat aufgefangen wird. Auf den Kaliapparat folgen noch ein Paar U-Röhren und dann ein Aspirator. In der Tubulatur der Retorte steckt ein Heberrohr, das erst gegen Ende des Versuchs am äusseren Ende geöffnet wird, worauf man mit Hülfe des Aspirators Luft durch den Apparat hindurchzieht.

Die Verff. führen noch eine Reihe von Analysen an, um die Genauigkeit ihrer Methode darzuthun. Drei verschiedene Sorten von natürlichem Graphit, von welchen mit jeder zwei Analysen auf diese Weise angestellt wurden, gaben bei Anwendung von 6 Grains Substanz I. 20,76 u. 20,82 Grains Kohlensäure, II. 20,35 u. 20,31 Grains etc. Es sind einige Analysen mit graphithaltigen Materialien ausgeführt. (*Sillim. americ. Journ.* 2. *Ser. Vol. V. p.* 352—359.)

Ueber baldriansaures Eisenoxyd, von WITTSTEIN.

RIECKHER hat einige Bemerkungen über baldriansaures Eisenoxyd gemacht (deren wesentlicher Inhalt Centralbl. 1847. S. 766 mitgetheilt wurde), die den Verf. zur Wiederholung seiner Analysen veranlassten. RIECKHER führte namentlich an, dass der von WITTSTEIN gefundene Wassergehalt nicht zur Zusammensetzung des Salzes gehöre.

Baldriansaures Eisenoxyd, das keiner künstlichen Wärme ausgesetzt gewesen war, wurde, wie WITTSTEIN früher verfuhr, mit der Hälfte seines Gewichtes kohlensauren Natrons zersetzt, das Salzgemenge von baldrians. Natron und kohlens. Natron mit Weingeist behandelt, und die Lösung des baldrians. Natrons vom rückständigen kohlens. Natron getrennt. Zwei auf solche Weise ausgeführte Analysen gaben die unter I. u. II. angeführten Resultate, denen unter III. die der früheren Analysen beigefügt sind:

	I.	II.	III.
Fe_2O_3	26,90	26,80	26,315
$C_{10}H_9O_3$	68,95	69,50	71,720
HO	4,15	3,70	1,965
	100,00	100,00	100,000.

Die beiden neueren Analysen haben dieselbe Menge Eisenoxyd, aber etwas weniger Baldriansäure und mehr Wasser gegeben. Das Verhältniss der Base zur Säure steht aber noch immer dem von 3 : 7 Aeq. näher als dem von 3 : 6, und es muss daher die Formel $3 Fe_2O_3 + 7 \bar{Va} + 2 HO$ bleiben.

Was das Verhalten dieses Salzes in der Wärme anbetrifft, so hat WITTSTEIN schon früher bemerkt, dass es bei 20° zersetzt werde. RIECKHER gab an, dass das Salz bei 100° 16,3—16,92 p. c. verloren habe. WITTSTEIN hat diesen Versuch wiederholt und gefunden, dass das Salz bei 100° in Einem fort an seinem Säuregehalte verliert, es verlor nach zweistündigem Trocknen bei 100° 12,80, nach vierstündi-

gem 25,8 und nach zweiunddreissigstündigem 36 p. c. Der Rückstand war im letzteren Falle fast noch ganz pulverig und gab bei der Analyse:

Fe_2O_3	41,71	10	41,63
$C_{10}H_9O_3$	53,12	11	53,23
HO	5,17	11	5,14
	100,00		100,00.

Das Salz hatte demnach mehr als die Hälfte seiner Säure verloren, enthielt aber immer noch so viel Wasser, als das Hydrat der Baldriansäure fordert. Das baldriansaure Eisenoxyd verliert somit bei 100° weit mehr an Gewicht als Rieckher angegeben hat, und der Gewichtsverlust, den das Salz von Anfang bis zu Ende erleidet, besteht nicht in Wasser, sondern in Säure. Es versteht sich von selbst, dass es irrig ist, den Glühverlust als wasserfreie Säure in Rechnung zu bringen. (*Jahrb. f. pr. Pharm. Bd. XVI. S.* 324—327.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber eine künstliche Bildung von krystallisirtem Zinkoxyd, von Wm. u. Thornt. J. Herapath. Die Verff. erhielten von Hrn. Cox eine Probe von kryst. Zinkoxyd, das sich in den thönernen Retorten, in welchen derselbe Zink fabrikmässig reinigt, abgesetzt hatte.

Die Substanz bildet nadelförmig prismatische Krystallanhäufungen von glasigem oder halbmetallischem Reflexe, die indessen im durchfallenden Lichte vollkommen klar und durchsichtig erscheinen. Nur an der Spitze dieser Anhäufungen konnte man einige messbare Kanten finden, die auf ein vierseitiges rechteckiges Prisma als Grundform zu schliessen gestatteten. Das spec. Gew. grösserer und vollkommner Krystalle war 5,5298. Die Substanz der Krystalle war sehr zerbrechlich und von muschligem Bruche. Ihre Härte = 4,25. Bei Weissglühhitze veränderte sie ihre Form und ihr Gewicht nicht. Die Analyse zeigte, dass diesem Zinkoxyd eine nicht unbedeutende Menge von zinnsaurem Zinkoxyd (b-Zinnoxyd-Zinkoxyd) beigemengt war, das im Inneren der Krystalle gewissermaassen einen Kern bildete, denn es hinterliess bei allen Lösungen in Säuren einen krystallinischen Rückstand dieser Verbindung, dessen Menge in verschiedenen Proben die folgenden Zahlen angeben:

Zinkoxyd	88,45	89,40	91,84	92,05
Rückstand	11,55	10,60	8,16	7,95
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die Zusammensetzung dieses unlöslichen Rückstandes ist nach den angestellten Analysen folgende:

Zinnsäure	63,592	65,634	66,002	66,265	64,912
Zinkoxyd	36,408	34,366	33,998	33,735	35,088
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000.

(*Quart. Journ. of the chem. Soc. of London.* 1848. *Vol. I. No.* 1. *p.* 42—44.)

Bestandtheile eines Blasensteins von *Testudo polyphemus*, nach Lassaigne. Der Verf. hat aus einem Exemplare der in Florida einheimischen *Testudo polyphemus* einen Blasenstein von der Grösse eines Taubeneies erhalten, der aussen und innen grau war, wenig Zusammenhang hatte, und auf dem

Längsschnitte nicht die concentrischen Schichtungen zeigte, die man bei dergleichen Steinen von Säugthieren findet. Die Analyse dieses Steines hat folgende Zusammensetzung ergeben:

Harnsäure	72,4
Ammoniak	13,0
Kalk	1,0
Lösl. Harnbestandtheile u. alkal. Salze	13,6
	100,0.

Hiernach ist die Hauptmasse harnsaures Ammoniak mit etwas harns. Kalk, eine Thatsache, die die Erfahrung verschiedener Autoren, dass Harnsäure einen Hauptbestandtheil des Harns der Schildkröten ausmacht, die auch schon vor 25 Jahren vom Verf. und Borassat gemacht wurde, bestätigt. (*Journ. de Chim. méd.* 3. *Sér. T. IV. p.* 480—483.)

Oxydation des Diamantes auf nassem Wege, nach R. E. Rogers u. W. B. Rogers. Graphit und Diamant können mittels eines Gemisches von 2fach chromsaurem Kali und Schwefelsäure, d. h. durch Chromsäure, oxydirt werden. Man zerreibt Diamantsplitter, denen man Quarzsand beimengt, im Achatmörser, und behandelt sie mit jenem Gemische bei mässiger Wärme, übrigens ganz in derselben Weise, wie oben S. 731 bei der Bestimmung des Kohlenstoffs im Graphit angegeben ist. Der Diamant verwandelt sich dabei in Kohlensäure. (*Silliman's americ. Journ.* 2. *Ser. Vol. VI. p.* 110.)

Rübenzuckerfabrication in Frankreich. Seit dem 1. Sept. 1846 bis zum letzten Juni 1847 hat sich die Runkelrübenzuckerfabrication in Frankreich wieder bedeutend erweitert. Man fabricirte 1'054'112 Ctr. und im Vergleich zum vorhergehenden Jahre 266'296 Ctr. mehr. Es ist dieses der Ertrag von 298 Fabriken, so dass im Durchschnitte 3600 Ctr. auf eine Fabrik kommen. (*Polyt. Centrbl.* 1847. 20. *Lief.*)

Pharmacie.

Ueber die Reinigung der Salpetersäure, v. G. C. Wittstein.

Wittstein bemerkt gegen Mohr's Beurtheilung der Reinigung der Salpetersäure mittels salpetersauren Silbers (Comment. z. preuss. Pharm. S. 77), dass sie nicht richtig sein könne, weil er selbst durch Destillation von Salpetersäure, die mit dem gefällten Chlorsilber in die Retorte gegossen wurde, stets eine reine Säure erhielt. Wittstein verweist dabei zugleich auf Wackenroder's früher über diesen Gegenstand veröffentlichte Erfahrungen, hebt dabei aber den eben schon erwähnten Umstand, dass es nicht nöthig sei, das Chlorsilber durch Absetzen erst von der Säure zu trennen und dann zu destilliren, besonders hervor, weil nämlich nach Wittstein das Chlorsilber durch Salpetersäure bei überschüssig vorhandener Silberlösung nicht zersetzt wird. Dass Mohr's Versuch, bei welchem er durch Destillation von Chlorsilber mit Salpetersäure eine chlorhaltige Salpetersäure erhielt, seine Richtigkeit habe, bezweifelt der Verf. nicht. Es rührt dieses aber nur von der Einwirkung des Lichtes auf das Chlorsilber und dem Mangel an überschüssigem Sil-

ber in der Lösung her. Das Chlorsilber wird zwar unter starker Salpetersäure weit weniger vom Lichte verändert, als unter schwacher, immerhin findet jedoch eine geringe Zersetzung statt, denn nach und nach verliert dasselbe seine schneeweisse Farbe und wird schmutzigweiss. Wäre es möglich, bei der Destillation des Chlorsilbers mit Salpetersäure das Licht vollkommen auszuschliessen, so würde ganz gewiss die überdestillirende Salpetersäure chlorfrei sein, so aber nimmt sie das durch Einwirkung des Lichtes auf das Chlorsilber frei gewordene Chlor mit sich fort. Es steht daher fest, dass die mit reinem Chlorsilber erhitzte Salpetersäure, sie mag schwach oder stark sein, ein chlorhaltiges Destillat giebt; dass aber hier nur von der Einwirkung des Lichts, nicht von der der Salpetersäure auf das Chlorsilber die Rede sein kann, ergiebt sich wohl einfach daraus, dass der Grad der Zersetzung immer nur ein höchst geringer ist. In der That wog eine Portion von 23 Gran Chlorsilber nach der Behandlung mit kochender stärkster Salpetersäure noch 22,88 Gr., wobei noch zu berücksichtigen ist, dass das Wiedersammeln der Verbindung doch nicht ohne eine jede Spur von Verlust auszuführen ist.

Auf das Vorhergehende gestützt, darf man erwarten, dass, wenn einer chlorsilberhaltigen Salpetersäure vor der Destillation salpetersaures Silber zugesetzt ist, das durch die Einwirkung des Lichts aus dem Chlorsilber frei gewordene Chlor von dem löslichen Silbersalze wieder niedergeschlagen wird, so wie es sich in der That auch verhält.

Bei der Darstellung einer reinen Salpetersäure setze man zu der Säure so lange Silberlösung hinzu, bis eine herausgenommene Probe durch Salzsäure, wenn auch nur schwach getrübt wird, giesse die Säure sogleich, und also ohne sich mit Absetzenlassen aufzuhalten, in eine Retorte, und destillire bis beinahe zur Trockne. Die Retorte wird später mit destillirtem Wasser ausgespült, das Spülwasser mit so viel Salzsäure versetzt, als nöthig ist, das aufgelöste Silber auszufällen und sämmtlicher Chlorsilberniederschlag zur gelegentlichen Reduction aufgehoben. Von dem angewandten Silber geht auf diese Weise nichts verloren.

Es ist gut, bei der Reinigung der Salpetersäure auf diesem Wege nur reine Retorten, wenigstens nicht solche, aus welchen einmal Salzsäure destillirt wurde, anzuwenden. Eine zweite Vorsichtsmaassregel besteht darin, dass man mit der Säure, bevor sie in die Retorte kommt, nach dem Zusatze der Silberlösung eine Flasche vollständig anfüllt und nun aus letzterer erst das Eingiessen in die Retorte bewerkstelligt. Was hiermit eigentlich erreicht werden soll, ergiebt sich aus Folgendem. Wenn ein Gefäss nur zum Theil mit Salpetersäure angefüllt ist, so enthält die in dem lufterfüllten Raume des Gefässes befindliche Luftschicht Salpetersäure in Dampf aufgelöst. Ist die Salpetersäure chlorhaltig, so muss sich auch in jener Luftschicht Chlor befinden und zwar hier verhältnissmässig mehr als in der flüssigen Säure, weil das Chlor flüchtiger ist, als die Salpetersäure. Mag man nun die Säure unter solchen Umständen mit

Silberlösung noch so lange schütteln, so wird das in der Luftschicht befindliche Chlor dennoch nicht vollständig absorbirt, tritt aber beim Eingiessen der Säure in die Retorte mit in diese ein und gebt nun natürlich wiederum mit über. So lange man diese Vorschrift befolgte, erhielt man stets eine reine Salpetersäure.

Was die Reinigung der Salpetersäure vom Chlor durch blosses Aufkochen betrifft, so ist sie allerdings die einfachste, allein es lässt sich doch auch Manches dagegen einwenden. Das bei Bearbeitung grösserer Quantitäten zur Vermeidung von Verlust nöthige Wechseln der Vorlage ist immer lästig, selbst gefährlich. Enthält aber die Säure auch noch fixe Verunreinigungen, Eisen kommt in der käuflichen stets vor, so wird das Wechseln der Vorlage doppelt nöthig, weil die chlorfreie Säure nun auch noch überdestillirt werden muss. (*Buchn. Rep.* 3. *R. Bd. I. S.* 44—51.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld in Leipzig.

(*Hierzu eine Extra-Beilage.*)

EXTRA-BEILAGE

zum

Pharmaceutischen Central-Blatt.

№ 46.

Redaction: *Dr. W. Knop.*

Inhalt: Bericht über den Apothekercongress zu Leipzig am 12. und 13. Sept. 1848, verfasst von Dr. Lucanus, Apotheker zu Halberstadt. — Entwurf eines Gesetzes über die Ausübung der Medicin in Frankreich vom 3. Jan. 1848.

Die Apotheker waren seit Jahren zu der Ueberzeugung gelangt, dass, wenn die Pharmacie zu einer freien, wahrhaft erspriesslichen Entwickelung gelangen sollte, mannigfache Reformen nothwendig wären. Diese Nothwendigkeit ist seit Jahren von vielen Seiten zur Sprache gebracht, auch von vielen Staatsregierungen erkannt. Es ist Manches geschehen; es sind auch Berathungen mit sachkundigen Apothekern veranlasst. (So hat 1845 das Preuss. Ministerium 16 Apotheker aus allen Provinzen des Staats nach Berlin berufen und mit denselben die Grundzüge einer neuen Apothekerordnung berathen). Es war genügend Material von allen Seiten, sogar reichlich gegeben, aber den Apothekern selbst leider nichts weiter zugestanden, als Vorschläge zu machen, über welche von Aerzten, Juristen und Verwaltungsbeamten entschieden wurde, also von Beamten, denen die praktischen Verhältnisse der Apotheker und des Apothekeninstituts nicht genau bekannt sein konnten; weswegen denn auch so Manches decretirt wurde, was sich als völlig unausführbar zeigte.

Das Streben nach zeitgemässer Umgestaltung aller politischen Verhältnisse, nach freisinnigen und volksthümlichen Ansichten hat sich mit Beginn des Jahres 1848 auch in Deutschland überall geltend gemacht. Deswegen traten auch die Apotheker in kleinern und grössern Kreisen zusammen, um sich über das zu berathen, was für die Pharmacie, was für die Apothekeninstitute geschehen müsse, und obwohl von vielen Seiten sogleich Anträge an die Reichs- und National-Versammlungen, wie an die Staatsbehörden beschlossen und abgesendet wurden, so fand man doch im Streben nach einer allgemeinen deutschen Einheit nothwendig:

dass alle Apotheker aus allen Staaten Deutschlands sich zu einem Congress zusammenfinden und gemeinschaftlich berathen möchten.

Das unermüdlich thätige Ober-Directorium und Directorium des norddeutschen Apothekervereins erliess deswegen im Juli d. J. eine Aufforderung an alle Apotheker Deutschlands sich am 12. und 13. September in Leipzig zu einem Congress zu versammeln, resp. sich

durch bevollmächtigte Sprecher vertreten zu lassen. Dem zu Folge hatten sich gegen 250 Apotheker fast aus allen deutschen Staaten, zum Theil aus sehr entfernten Gegenden eingefunden und so eine höchst interessante Repräsentation gebildet. Es ist ein gedrucktes Verzeichniss der Anwesenden ausgegeben.

Nach 9 Uhr am 12. Septbr. eröffnete der Oberdirector des norddeutschen Apotheker-Vereins, Medicinal-Rath Dr. Bley den Congress im grossen Saale des Hotel de Pologne, sprach sich über die Wichtigkeit und Dringlichkeit der Zusammenkunft aus und forderte dann den Dr. Geffken aus Lübeck auf, die Verhandlungen durch einen Nachruf an Jacob Berzelius zu beginnen. Demnächst schritt die Versammlung zur Wahl des Präsidiums und es wurden durch Stimmenmehrheit Med.-Rath Dr. Bley zum ersten Präsidenten, Apotheker Dr. Lucanus aus Halberstadt zum zweiten, Hofrath Professor Dr. Wackenroder aus Jena zum dritten Präsidenten erwählt, und die Herren Abl, k. k. Feldapotheken-Beamter zu Wien, Apotheker Dr. Riegel aus Carlsruhe und Apotheker Faber aus Minden durch Acclamation zu Schriftführern bestimmt, und nun die Geschäftsordnung berathen und festgestellt.

Zunächst ergriffen Dr. Bley, Dr. Winckler und Dr. Lucanus das Wort, sprachen über die eigenthümliche Stellung der Apotheker zum Staate, zum Volke, zu den Aerzten, der zu Folge die Apotheker die vollste Last und Verantwortlichkeit der Staatsbeamten tragen, ohne deren wesentliche Vortheile, ohne Gehalt oder Pension zu geniessen, während die Apotheker zur Sicherung ihrer bürgerlichen Stellung ganz allein auf ihren durch viele Beschränkungen gehemmten Kunstgewerbebetrieb angewiesen sind. Von Vielen unterstützt stellten sie den Antrag:

1) auf Anerkennung der Selbstständigkeit der Apotheker in ihrer Eigenthümlichkeit.
2) auf Trennung vom Gewerbstande.
3) auf daraus nothwendig folgende Vertretung durch Fachgenossen in allen Stadien der Behörden und Prüfungscommissionen, wo Aerzte mitzuwirken haben mit gleichen Rechten und so, dass man da, wo es sich um rein pharmaceutische Angelegenheiten handeln werde, stets den Apothekern die Hauptstimme, wie im andern Falle diese den Aerzten einräumen müsse, wenn nur rein medicinische Angelegenheiten vorliegen würden.

Auf Antrag des Dr. Winckler, dem sogleich Dr. Walz, Dr. Lucanus, Dr. Bley, Prof. Schnitzlein, Apotheker Freund beitraten, wurde beschlossen: diese Anträge in einer eigenen Petitionsschrift zunächst an die deutsche Reichsversammlung nach Frankfurt zu befördern, dabei aber auf eine allgemeine deutsche Medicinalverfassung zu provociren und als deren Grundlagen

1) eine für ganz Deutschland gültige Pharmakopöe, als Gesetzbuch zur Bereitung und Dispensirung aller Arzneimittel,
2) möglichst gleichmässige Taxe, gestützt auf allgemein sichere, übereinstimmende Principien, und

3) auf einen übereinstimmenden Prüfungs-Census für alle Medicinalpersonen, so dass die in einem deutschen Staate gesetzlich bestandene Prüfung in allen deutschen Staaten volle Anerkennung und Gültigkeit in sich schliesst,

zu bezeichnen.

Bei der fortgesetzten Discussion wurde unter Andern in Frage gestellt (Freund aus Königsberg Dr.), ob es nicht besser sei, die Apotheken zu Staatsinstituten zu erheben; dann von einigen jüngern Apothekern (Meister, Kaiser, Schunke) ob nicht die Anlage neuer Apotheken der freien Concurrenz überlassen werden müsse, welche Fragen beide indess fasst einstimmig verneint wurden.

Dabei kam nun zur Sprache: ob man den approbirten Gehülfen, — wenn nämlich die Vertretung der Apotheker, resp. des Apotheken-institutes, durch praktische Fachgenossen erwirkt sein werde — Stimmfähigkeit und Wählbarkeit zugestehen wolle? Nach ausführlicher interessanter Discussion, an welcher Dr. Bley, Prof. Ehrmann, Dr. Walz u. A. sich ebenfalls so lebhaft betheiligten, wie die jüngeren Apotheker Kaiser, Meister, Schuncke, und wobei Lucanus die verschiedenen Gesichtspunkte scharf erörterte und in zwei Fragen sonderte, resp. die Fragen stellte, entschied die Versammlung auf dieselben:

1) Will der Congress den approbirten Gehülfen actives und passives Wahlrecht zugestehen, wo es sich um rein wissenschaftliche Angelegenheiten handelt?

durch Astimmung mit: Ja!

2) will man denselben dasselbe Wahlrecht auch in den gewerblichen und politischen (Besitz. V.) Verhältnissen des Apothekeninstituts zugestehen?

Abstimmung: Nein! Jedoch erkennt man an, dass die Administratoren als Vertreter eines Instituts wahl- und stimmfähig sein müssten.

Dem Programme folgend wurde nun zur Discussion gestellt:

Ausbildung der Apotheker, Vorbildung.

Schacht, Bley, Lucanus, Geissler, Abl. Walz, Winckler, Freund, Ehrmann betheiligten sich vorzugsweise dabei. Geissler u. a. wollte, dass schon die Prüfung der angehenden Lehrlinge an den Universitäten geschehe, während Andere diese Prüfung nur in die Hand von praktischen Apothekern legen, wieder Andere nur eine bestimmte Schulreife durch Atteste der Schuldirectoren nachgewiesen haben wollten. Man entschied sich, da man jedenfalls einsah erst die Umgestaltung der Schulen abwarten zu müssen, dafür: die Prüfung in Betreff der Schulkenntnisse der Lehrlinge, praktischen Fachgenossen in die Hände zu geben. Insbesondere um junge Leute zu bewegen, die Schule möglichst lange zu besuchen, um neben einer sichern Schulbildung eine grössere Verstandesreife zu gewinnen, entschied man sich endlich, für die Lehrzeit nur 3 Jahre als Minimum anzunehmen, bei derGehülfenprüfung aber etwas strenger als bisher verfahren und dieselbe vorzugsweise — wenn auch bei Mitwirkung eines Kreisarztes und Munizipalbeamten — in die Hand praktischer Apotheker zu legen.

Ueber Ausbildung der Gehülfen, deren Conditionir- und Studienzeit erhob sich eine sehr interessante lebhafte Discussion, wobei sich besonders von Würth, Blell, Bley, Walz, Freund, Lucanus, Herzog, Kaiser, Oswald, Gruner, Geissler, Abl, Wackenroder u. A. thätig zeigten. Man war sehr bald darüber einig, dass 4 Jahre als Minimum der Conditionszeit anzunehmen sei, wobei Blell verlangte; dass jeder Gehülfe mindestens ein Jahr im Laboratorio gearbeitet haben müsse. Einige setzten dieses als unbedenklich voraus, andere hielten den Zeitraum von einem Jahre für zu kurz, nothwendig fand man dies von allen Seiten. Dabei kam zur Sprache, ob überhaupt Universitätsstudien für Pharmaceuten verlangt werden sollten, ob Ausbildung in einem pharmaceutischen Institute Universitätsstudien gleich angesehen werden könnten und ob in diesen Fällen eine Abkürzung der Servirzeit zugelassen werden dürfe. Obwohl u. A. Geissler und Wackenroder wiederholt und auf das Wärmste die Nothwendigkeit von Universitätsstudien zu erweisen bestrebt waren und man einstimmig anerkannte, dass durch sie vorzugsweise eine gründliche systematische Durchbildung erreicht würde; so entschied sich doch die Majorität bei der Abstimmung dafür:

dass man für die Ausbildung der Gehülfen weder eine Zeit für Universitätsstudien noch überhaupt dergl. Studien zur Bedingung machen wolle.

Walz und Lucanus erörterten die Gründe für die Abstimmung ausführlich, Lucanus insbesondere erklärte: Nach den freisinnigen Ansichten unserer Zeit sei es nicht gerathen, hier irgend Zwang vorzuschreiben. Das vertrage sich weder mit der verlangten Lehr- noch Lernfreiheit. Bei den Prüfungen möge man strenge Anforderungen stellen. Es komme allerdings sehr darauf an, dass die Apotheker eine gründliche vielseitige, wissenschaftliche Bildung, eine tüchtig ausgebildete Kunstgeschicklichkeit besässen, es müsse aber Jedem frei stehen diese sich auf dem Wege zu erwerben, den er für den besten hält und den er mit seinen Mitteln auch verfolgen kann. Der Redner erörterte (unterstützt von Abl, Walz, Winckler) diese Angelegenheit und wies nach, dass es nothwendig sei, zuvor auf den Universitäten pharmaceutische Lehrstühle zu errichten und pharmac. Laboratorien zu begründen, vor Allem aber zu erwirken:

dass den Gehülfen, wenn sie sich auf Universitäten nur den pharmaceutischen Studien widmen würden, das akademische Bürgerrecht und das Anrecht an Staats und Privatstipendien gewährt werde:

denn man könne Niemand eine Verpflichtung auferlegen, ohne ihm auch die Mittel zur Ausführung nachzuweisen. — Es fand dieser Antrag die allerwärmste Anerkennung und Aufnahme. Gegen den ersten Beschluss hat ein Theil der Minorität, an der Spitze Dr. Geissler, Dr. Wackenroder, Protest eingelegt, diese bestehen darin, dass Universitätsstudien und eine Zeit dafür gesetzlich angeordnet werde.

Lucanus beantragte ferner:

Man möge die Gehülfen, sobald sie im Gehülfenexamen bestanden, theils um diesen selbst eine bedeutungvollere Stellung anzuweisen, theils zu grösserer Sicherheit für den Staat, für die Kranken und für die Apothekenbesitzer, für ihr eigenes Thun verantwortlich machen, was auch sofort allgemein angenommen würde.

Die Versammlung schritt nun zur Wahl der Commission, welche die Petitionsschrift für die Reichsversammlung zu Frankfurt entwerfen, und die demnächst zu weiterer mündlicher Erörterung zur Disposition gestellt werden sollte. Der Stimmenzahl zu Folge sind dazu bestimmt:

Dr. Lucanus, aus Halberstadt,
Dr. Bley, Ober-Director aus Bernburg,
Dr. Winckler, aus Darmstadt,
Dr. Walz, aus Speyer,
Abl, k. k. Laz.-Apoth.-Besitzer zu Wien,
Schacht, aus Berlin.

Dr. Walz beantragte nun die Bildung eines süddeutschen Apotheker-Vereins, wobei Abl sich beistimmend erklärte und wünschte, dass der süddeutsche, wie der norddeutsche Verein sich dann in 3 Theile unter einer Haupt- oder Ober Direction abtheilen möge. Lucanus von Vielen veranlasst, beantragte nun: Man möge sofort sich gleich hier für die Bildung eines allgemeinen deutschen Apotheker-Vereins erklären, als dessen zwei Hauptabtheilungen den süddeutschen und norddeutschen Apothekerverein ansehen, und jeden dieser Theile wieder in 3 Unterabtheilungen scheiden. Das Stiften eines allgemeinen deutschen Apotheker-Vereins wurde sofort einstimmig beschlossen, so auch die Bildung eines süddeutschen neben dem norddeutschen und man schritt unverzüglich dazu, aus den Anwesenden Süddeutschen eine Commission zu erwählen, welche die Sache in die Hände nehmen und einen Entwurf zum Statute ausarbeiten sollte. Die gewählten sind:

Prof. Dr. Ehrmann, aus Ollmitz,
Dr. Walz, aus Speyer,
Abl, k. k. Laz.-Apotheken-Bes. aus Wien,
Prof. Dr. Schnitzlein, aus Erlangen,
Dr. Winckler, aus Darmstadt,
Prof. Dr. Posselt, aus Heidelberg,
Dr. Riegel, aus Carlsruhe, zugleich Schriftführer.

Diese Herren hielten alsbald eine Separatberathung, welcher sich Dr. Bley, Ober-Director des norddeutschen Apotheker-Vereins, später Dr. Herzog aus Braunschweig, Medic. Assessor Overbeck aus Lemgo, Dr. Geissler aus Königsberg, Faber aus Minden, sämmtlich Directoren des norddeutschen Apothekervereins, anschlossen.

Die erste Hauptsitzung des Congresses wurde um 3 Uhr geschlossen. Abends fand eine Separatberathung der Petitions-Commission Statt, die übrigen Apotheker versammelten sich im Saale des

Hôtel de Pologne, um vorläufige Besprechung für die zweite Hauptsitzung zu halten.

Am 13. September, Früh nach 8 Uhr eröffnete der erste Präsident des Congresses Dr. Bley die zweite Hauptsitzung der Versammlung. Abl verlass das Protokoll, welches nach einigen als nothwendig erkannten zugefügten Erläuterungen angenommen wurde. Dann trat Lucanus als Referent der Petitionscommission auf und verlas den Petitionsentwurf, gerichtet an die Reichsversammlung zu Frankfurt a. M. Dr. Winckler, welcher bei der Berathung der Commission früh 7 Uhr zu erscheinen behindert gewesen, brachte auch einen Entwurf, der gleichfalls verlesen und mit vielem Beifall aufgenommen wurde. Auf den Antrag des Referenten wurde nach kurzer Discussion beschlossen: der Commission die Verschmelzung beider Entwürfe nach bestem Wissen anheim zu geben. Dabei wurde auf Antrag der Commission, angenommen: dass ausser den Mitgliedern der Petitionscommission, auch noch die in der Nähe von Frankfurt wohnenden Apotheker, der Reichsversammlung zum mündlichen Auskunftgeben empfohlen werden sollten, wenn nämlich in Frankfurt eine Commission zur Begutachtung einer allgemeinen Medicinalverfassung, insbesondere einer Apothekerordnung niedergesetzt werden sollte. Es sind dies: Apotheker Dr. Engelhardt in Frankfurt, Beyer in Hanau, Dr. Winckler in Darmstadt und Schlienkamp in Düsseldorf.

Der Tagesordnung zufolge wurde nun über die Verwaltung der Apotheken berathen, zuvor aber noch über die Staatsprüfung discutirt. Wiederholt hielt man für eine allgemeine deutsche Medicinalverfassung eine allgemeine Pharmakopöe jedoch in lateinischer Sprache, übereinstimmende Principien für die Taxe in allen Ländern, übereinstimmende Anforderungen an wissenschaftlicher Ausbildung und Kunstgeschicklichkeit, also übereinstimmenden Prüfungscensus, für nothwendig und folgerte daraus, dass überhaupt nur eine Klasse Apotheker dasein, mithin eine Prüfung für Apotheker II. Kl. nicht mehr stattfinden dürfe.

Schacht beantragte: dass man für die Apotheker auch eine besondere Prüfung in der gerichtlichen Pharmacie und Chemie anordnen und zu dieser erst etwa 2 Jahr nach der Staatsprüfung zulassen möge.

Nachdem auch Bley, Winckler, Schunke, Meister, Freund, Bock, Geissler, Abl, Wackenroder, Kaiser u. A. über diesen Gegenstand gesprochen, entschied sich die Mehrzahl dafür:

es sei besser überall, wie in Preussen, eine solche Prüfung gleich mit der Staats-Prüfung zu verbinden, da man dergleichen Anforderungen nothwendig an Jeden, nicht den Kreisapotheker u. s. w. allein machen, und den Criminalgerichten freie Wahl unter den Apothekern und Chemikern für gerichtliche Untersuchungen lassen müsse.

Ferner glaubte man noch nicht bestimmen zu dürfen, ob die

Staatsprüfungen auf den Universitäten, ob nur in der Hauptstadt, oder ob sie in jeder Provinz abgehalten werden möchten, da voraussichtlich alle Behörden, selbst die Universitäten jedenfalls eine zeitgemässe Umgestaltung erleiden würden. Man hielt nun für unerlässlich zu bevorworten:

dass auch bei der Staatsprüfung der Apotheker, in praktischer Wirksamkeit stehende Apotheker vorzugsweise thätig und entscheidend auftreten müssten.

Bei dieser Discussion kam ferner zur Sprache, ob es nicht als nothwendig erkannt werden möchte, dass der bereits approbirte Apotheker, welcher längere Zeit aus dem Apothekengeschäfte gewesen, sich, um wieder die Verwaltung einer Apotheke übernehmen zu können, von Neuem einer Prüfung unterwerfe. Die Frage:

Soll der, welcher 5 Jahre ausser Geschäft war, sich einem neuen Tentamen oder Examen unterwerfen müssen?

wurde fast einstimmig bejaht!

Ueber die Frage: Ob die Pharmakopoe als Gesetzbuch für die Bereitung aller darin verzeichneten Arzneien anzusehen sei, ist nicht durch Abstimmung entschieden. Lucanus erkennt die Pharmakopoe als ein solches Gesetzbuch, weil er glaubt, der Staat dürfe es nicht dem Einzelnen überlassen, selbst zu entscheiden, welche Bereitungsweise die beste und vortheilhafteste sei, es käme dem Staate vielmehr auf völlige Sicherheit und Uebereinstimmung an. Schacht und Andere wollten dagegen eine Beschränkung der Wissenschaft darin erblicken, deren Entwickelung aus Fortstreben dadurch gehindert würde. Reinheit und Sicherheit des Präparats liesse sich schon durch Reagentienprüfungen etc. ausreichend ermitteln und nachweisen, und hierauf komme es am Meisten an.

Die Discussion wandte sich nun wieder auf die Verhältnisse der Gehülfen. Die anwesenden Gehülfen (Kaiser u. A.) insbesondere bemerken, sie wollten gern zugestehen, dass manche Principäle mit vollem Rechte über schlechte Gehülfen, viele über Mangel an wahrhaft guten klagen könnten, indess müsse er bemerken, dass es auch Principäle gebe, über welche die Gehülfen mit ähnlichem Rechte Beschwerde zu führen hätten, und es sei deshalb nothwendig das Verhältniss zwischen Principälen und Gehülfen durch eine Gehülfenordnung zu reguliren. Es fand dieser Antrag indess gar keine Unterstützung und um so weniger, da man dieses Verhältniss nur als ein rein contraktliches ansehen könnte, welches sich überdem sehr leicht wieder aufheben lasse. Dagegen wurden von mehreren Rednern Vorschläge für Verbesserung der Stellung der Gehülfen gemacht, die von der wärmsten Theilnahme zeigten. Bley, Sander, Lucanus, v. Würth, Walz, Sedlaszek halten es für vorzugsweise wichtig ein Gehülfenpensions-Institut zu stiften. Während einzelne Freunde durchaus verlangen: dass nur die Apothekenbesitzer dazu beisteuern, will die Mehrzahl, unter diesen die Gehülfen, dass auch Gehülfen Beiträge zahlen, damit die Gehülfen durch diese Beiträge ein Anrecht auf eine Pension gewin-

nen und deren Pensionirung mehr eine Ehrensache, eine Anerkennung, als eine Gnaden- oder Unterstützungsache werde. Für diese letzte Ansicht entschied sich die Versammlung mit grosser Majorität. Auch die zweite Frage:

Erkennen es die Principale als eine Pflicht, als eine Anerkennung der Dienste, die ihnen die Gehülfen leisten, sich bei diesem Institute mit fortlaufenden Beiträgen zu betheiligen?

ist einstimmig bejaht.

Auf Antrag des Dr. Lucanus wurde ferner bestimmt: dass, damit diese Stiftung recht bald ins Leben treten und sofort Einleitungen dazu getroffen werden könnten, baldmöglichst eine Commission von 3 Principalen und 3 Gehülfen durch freie Wahl berufen werden möchte.

Der Tagesordnung zufolge wurde nun über Apothekenrevisionen berathen. Die Hauptlehre aus der darüber geführten Discussion war:

dass bei der betreffenden Revisionscommission stets ein tüchtiger in praktischer Wirksamkeit stehender Apotheker thätig sein und in dessen Händen hauptsächlich das Geschäft liegen müsse.

Lucanus bemerkte dabei, dass die Versammlung nicht darüber in Zweifel sein könne, dass die Apotheken-Revisionen rein im Interesse des Staats, zur Sicherung für das Publicum angeordnet seien, mithin auch überall die Kosten derselben auf den betreffenden Staatsfond übertragen werden müssten, wie dies in den meisten deutschen Staaten bereits der Fall sei. Die Versammlung war einstimmig dafür eine solche Bestimmung bei allen Staatsregierungen zu erwirken.

Ueber Handverkauf, Gifthandel, Selbstdispensiren der Homöopathen und Thierärzte erhob sich eine ausführliche Debatte. Geiseler beantragte eine eigene Handverkaufstaxe; man war indess allgemein dagegen, erklärte vielmehr den Handverkauf als den rein mercantilischen Theil und für nothwendig dabei keinen Zwang stattfinden zu lassen; einmal damit der Apotheker nicht durch das Steigen und Fallen der Preise Verlust erleide, auch dies dem Publico zu Gute kommen lassen könne und damit die Rohstoffe selbst in geringen Quantitäten möglichst billig geliefert und stets Rücksicht auf weitere technische Anwendung genommen werden könne. Dagegen hielt man es für nothwendig eine eigene auf möglichst billige Principien gestellte Veterinairtaxe zu beantragen, ebenso wohl im Interesse des Publicums wie der Apotheker, da ohne Frage bei dem Selbstdispensiren der Thierärzte das Publicum weder Gewähr für die Güte noch für den Werth und Preis der betreffenden Medicin habe, beides aber auch im Interesse des Staats dringend nothwendig sei.

Den Verkauf von Geheimmitteln seitens 3. Personen glaubte man völlig untersagen, vielmehr vorschlagen zu müssen: dass auch Geheimmittel nur unter Verantwortlichkeit vom Arzt und Apotheker ausgegeben werden dürften.

Das Selbstdispensiren der Homöopathen hielt man auch

im Interesse des Staats, wie des Publicums für viel zu bedenklich, weil die Patienten rein der Willkür der homöopatischen Aerzte preisgegeben, die Sicherheit und den Schutz entbehren müssten, welchen sonst Aerzte und Apotheker in der gegenseitigen Controlle und Verantwortlichkeit bieten. Man erkannte aber eben diesen Schutz für das Wichtigste, die Rücksicht darauf für das allein Entscheidende, da es sich um die höchsten Güter der Menschen, um Gesundheit und Leben handele.

Aus ähnlichen Gründen erkannte man es für nothwendig, den Handverkauf der Apotheker zu schützen, den Handel mit rohen Arzneistoffen seitens der Materialisten zu beschränken und von Staatswegen streng zu überwachen. Lucanus insbesondere beantragte: Man möge Alles streng sondern, was man dem Apotheker vorbehalten, was man dem Kaufmann völlig freigeben dürfe und müsse. So möge man den Materialisten unbedenklich und wenn es das Publicum in seinem Interesse verlange, diejenigen Rohstoffe in jeder Quantität freigeben, deren Beschaffenheit und Güte Jedem augenscheinlich und deren Wirkung nicht so leicht bedenklich sei, wie z. B. bei Fliedern, Chamillen, Wermuth, Wachholdern, Süssholz, Süssholzsaft, Sternanies, Fenchel, Feigen u. s. w. Dagegen möge man Rhabarber, Sennesblätter, Glaubersalz, Bittersalz, Aloes, u. dergl. nur allein in Apotheken feil halten lassen, überhaupt die Sache, niemals aber die Quantität entscheiden lassen.

Dabei wurde erwähnt: der Apotheker, als Medicinbereiter, könne nicht die Pflicht anerkennen, Gifte zum Vergiften zu bereiten; er habe sich dieser Arbeit und Verantwortlichkeit nur aus freiem Willen unterzogen, um dem Staate wie dem Publico auch in Angelegenheiten zu dienen, wozu eben sein Geschick und Gewissenhaftigkeit erforderlich seien.

Die Tagesordnung führte nun zu dem allerwichtigsten Punkte, zur Berathung über Concessionen und Privilegien: Nach dem Dr. Bley einige einleitende Worte gesprochen, erhielt Meister das Wort und begann über die Entstehung der Privilegien im frühen Mittelalter und deren weitern Verhältnisse sich auf eine Weise auszusprechen, die ebenso allgemeines Missfallen erregte, als einige Aeusserungen von Schunke, Winckler, Bley, Lucanus, Freund, Walz, Knorr sprachen dann ihre Ansichten aus, die sich im Wesentlichen darin vereinigten: dass der Staat für die grosse Verantwortlichkeit und Last, für die Beschränkung, die den Apothekern durch die Medicinalgesetze, Pharmakopöe und Taxe auferlegt sei, den Apothekern und Apothekeninstituten auch den zu dem ehrenwerthen und zuverlässigen Bestehen nothwendigen Schutz geben und erhalten müsse. Es könne und dürfe daher niemals freie und unbeschränkte Concurrenz zum Anlegen neuer Apotheken gegeben werden, es müsse dies ferner von der Dringlichkeit der Umstände abhängig bleiben. Dabei beantragte man fast einstimmig, dass auch über die Dringlichkeit der Anlage neuer Apotheken, nothwendig sachverständige unpartheiische Fachgenossen gehört und diesen bei der Entscheidung die Hauptstimme eingeräumt werden müsse. Walz und Lucanus unterstützten

indess dabei die Ansicht: dass auch nothwendig billige Rücksicht auf die Anforderungen und Ansprüche der Gehülfen genommen werden müsse. Selbst die Exclusivprivilegien könnten nämlich, nach Meinung der Redner, nicht für ewige Zeiten ein Exclusivrecht gegen den Staat geltend machen. Dies Recht könne nicht bis ins Unendliche gehen, vielmehr nur bis zur Erreichung einer gewissen Einwohnerzahl Kraft behalten; der Staat könne sich dabei des Rechtes, das Anlegen neuer Apotheken zu bewirken, auf ewige Zeiten und unter allen Umständen begeben haben. Der Ort, für welchen bei 10—12,000 Einwohnern zwei Apotheken privilegirt gewesen, bliebe nicht derselbe in seinem politischen Verhältniss, wenn die Einwohnerzahl auf 50 oder über 100,000 Einw. steigen würde. Staat und Volk selbst hätten gerechten Anspruch, dass bei so wesentlich vermehrter Einwohnerzahl, alle Stände in einem gewissen Gleichgewicht ständen, für alle Bedürfnisse bestmöglichst Fürsorge getroffen sei. Wo indess dennoch ein gesetzlicher Widerspruch in den Apothekenprivilegien nachgewiesen werden könnte, müsse man diese gegen angemessene Entschädigung aufheben. Nothwendig sei es jedenfalls zu ermitteln, wo bedeutend vermehrte Einwohnerzahl bei fortschreitendem Wohlstande das Anlegen neuer Apotheken wirklich wünschenswerth, ja dringlich erscheinen lassen, und auch neben der Fürsorge für die Bedürfnisse des Volkes, Fürsorge für die Gehülfen zu treffen. Die sogenannten Realprivilegien und Concessionen, welche dem Staate nicht offenbar hindernd entgegentreten können, würden mithin auch viel weniger Gegenstand einer Ablösung werden. Die Idee einiger Gehülfen: dass zu hohe Apothekenpreise den Stand der Principale und Gehülfen herunterbringen würden, wurde von Niemand unterstützt, von Bley und Freund als durchaus falsch erwiesen. Freie Verkäuflichkeit aller bestehenden Apotheken, freies Dispositionsrecht über ihr Eigenthum wurde einstimmig für alle Apotheker in Anspruch genommen und nur die Bedingung als nothwendig erkannt: dass der Käufer die gesetzliche Qualification nachweisen müsse. Während früher von Vermehrung der Apotheken bei bedeutend vermehrter Einwohnerzahl die Rede war, wobei von Beruff auf mögliche Normirung der Einwohnerzahl antrug, welche Deichmann und Abl als unpartheiisch zu erweisen sich bemühten, wurde nun auch die Frage aufgeworfen: Was muss geschehen, wenn dagegen die Einwohnerzahl in einer Stadt so bedeutend abnimmt, dass im Verhältniss nun die Zahl der Apotheken als zu gross erkannt wird?

Man war bald darüber einig, dass es dann Pflicht des Staats sei, einzelne dieser Apotheken einzuziehen, sobald den Betreffenden vorzugsweise Concessionen für Städte etc. gegeben werden könnten, wo das Bedürfniss zum Anlegen einer neuen Apotheke erwiesen würde. Knorr will sogar, dass die Dispensiranstalten in den Militärlazarethen und Armenanstalten aufhören, weil in denselben das Dispensiren meist von Leuten ausgeführt werde, die weder als sachkundig noch als zuverlässig angesehen werden könnten. Auf Geiss-

ders Antrag erklärten sich Viele dafür: dass auch die Realberechtigungen aufrecht erhalten oder entschädigt werden müssten. — Man kam nun zu der Frage: Ueber Verleihung neuer Concessionen und ob vorzuschlagen, dass dieselben ferner als Geschenke für besonders ausgezeichnete Apothekergehülfen verliehen werden möchten. Man war darüber einig diesen Modus beizubehalten, doch waren insbesondere Bley, Schacht, Lucanus dafür: dass die Verkäuflichkeit neu zu ertheilender Concessionen einer Beschränkung zu unterwerfen sei. Lucanus proponirte, nachdem dieser Grundsatz mit grosser Majorität angenommen war: Man möge bestimmen, dass, wenn der Concessionar (erste Hand) seine Apotheke vor Ablauf von 10 Jahren aus freier Hand und ohne die dringlichste Veranlassung verkaufen wolle, derselbe die Hälfte des Werthes der für Kundschaft und Concession gezahlt werden oder verabredet sein würde, dem Staate zur Disposition stellen müsse, welche Gelder der Staat nur zum Ablösen der Privilegien zu verwenden habe. Es wurde dieser Antrag einstimmig angenommen, aber eine Normirung der Werthsumme für Kundschaft und Concession vom Antragsteller verlangt, der nun folgende Erläuterung gab:

Käufer und Verkäufer einigen sich unbeschränkt über die Verkaufsumme des ganzen Complexus, Verkäufer weiset nach:

a) Was Haus und Einrichtung gekostet hat,

b) Den Werth des Waarenlagers durch Taxation.

Nun wird von dem Werthe der Kosten der Einrichtung und Utensilien, Standgefässe und Geräthe für jedes Jahr des Gebrauchs 2 p. c. abgesetzt und die ermittelte Summe von a und b der Gesammtkaufsumme abgesetzt. Was übrig bleibt ist der Kaufpreis, der für Kundschaft und Concession gezahlt wird, mithin zur Hälfte dem Staate zum Ablösen der Privilegien zufällt. —

Ueber die Arzneitaxe und Principien für eine solche, sprechen Winckler, Schnitzlein, Freund, Schacht, Bley, Lucanus, Walz, Lindner, Reinige, Bochlke und Ahl. Winkler wünscht die Principien der Preuss. Taxe allgemein angewandt, Lucanus hält es für nothwendig die Preise der meisten Rohstoffe angemessen zu ermässigen, principmässig dagegen die Arbeitspreise zu erhöhen und so zu stellen, dass diese vorzugsweise den nöthigen Gewinn garantiren; zugleich als Anerkennung, als Honorar für das nothwendige Kunstgeschick und für die Verantwortlichkeit der Apotheker. Diese Ansicht adoptirt die grosse Mehrzahl der Versammlung. —

Rabatt-Angelegenheit.

Bley bemerkte u. a., dass besonders durch die hohen Rabattforderungen Seitens des Staates, besonders Seitens der Militärbehörden der erster Stein auf die Stellung der Apotheker geworfen sei, ihr Gewinn offenbar deswegen vom Volke als viel zu hoch angesehen werde, ja die Apotheker als gewinnsüchtig verdächtigt würden. Man lobte die Rabatteinrichtungen in Baiern, und Walz u. A. schlugen 10—20 p. c. im Maximo vor. Andere meinten, es sei überhaupt weder der Würde des Staats noch der Communalbehörden angemes-

sen Rabatt zu fordern, da man selbst bei Lieferungen für Arme, nicht den Armen den Erlass gewähren, sondern den Communen, denen die Pflicht obläge für ihre Armen zu sorgen. Andere glaubten darin auch Seitens der Apotheker einen gewissen Wohlthätigkeitssinn, einen Sinn der Allgemeinheit auch gern mit Opfern zu dienen, zu erkennen, und wollten den nicht zu sehr beschränkt wissen. Schacht wies in einem Vortrage über Taxprincipien (den er Abends hielt) nach, dass nach den Grundsätzen der Preuss. Taxe dem Apotheker nur 18 p. c. zufiele für Wirthschaftsunkosten und Verzinsung des Anlage-Capitales, und dass bei 20 p. c. Rabatt und mehr, also offenbarer Verlust für den Apotheker erwüchse. Es wurden nun die Fragen gestellt:

Soll überhaupt nur ein mässiger Rabatt gegeben werden? — Ja!

Soll dieser Rabatt nun allein bei Lieferungen an Staatsinstitute oder milde Stiftungen gegeben werden? — Ja! — einstimmig!

Geffken aus Lübeck stellte nun den Antrag: „Der Apothekercongress möge das Präsidium für permanent erklären“, der Unterstützung fand und zur Abstimmung gestellt wurde. Die Frage lautete:

Beschliesst der Apothekercongress das Präsidium für permanent zu erklären bis zur Eröffnung des nächsten allgemeinen deutschen Apothekercongresses und für befugt, sowohl alle Beschlüsse des Congresses auszuführen und zu befördern, als auch Alles weiter zu führen, was durch die Verhandlungen angeregt und angebahnt ist?

und wurde einstimmig angenommen.

Um 3 Uhr wurde die zweite Hauptversammlung geschlossen und Abends wieder allgemeine Versammlung gehalten, in welcher Schacht den bereits erwähnten interessanten Vortrag über die Principien der Preuss. Taxe hielt, auch die von verschiedenen Seiten eingegangenen Petitionsschriften geordnet und dem Präsidio zur Weiterverhandlung überwiesen wurden, weil es ganz unmöglich war auch darauf noch einzugehen. Dr. Bley hielt eine Schlussansprache und am 14. Sept. Früh 8 Uhr wurde die an die Reichsversammlung zu Frankfurt bestimmte Petitionsschrift vom Referenten Lucanus verlesen, nach unbedeutenden Correcturen genehmigt und sofort vollzogen. Sie lautet:

An die Hohe Deutsche Reichsversammlung zu Frankfurt a. M.

Vortrag und Bitte der Bevollmächtigten des deutschen Apothekercongresses, die Regulirung der Verhaltnisse des Apothekeninstituts in Deutschland betreffend.

Die in Deutschland eingetretene Umgestaltung aller politischen Verhältnisse nach freisinnigen und volksthümlichen Ansichten, haben auch den Gewerbstand in der bisher bestandenen Form tief erschüttert, und die Vertreter des deutschen Gewerbstandes sind bereits zu der Ueberzeugung gelangt, dass nur durch die Mitwirkung der Hohen Reichsversammlung eine für das Wohl von ganz Deutschland heilbringende Neugestaltung der Gewerbeverhältnisse erreicht werden kann.

Ein dem Gewerbstand scheinbar verwandter ist der Apothekerstand, in den Gewerblichen Anstalten scheinbar zur Seite stehendes Institut, das der Apotheken.

Fasst man aber diese Verhältnisse genauer ins Auge, so überzeugt man sich, dass das Institut der Apotheker schon seit sehr langer Zeit Beobachtung und Fürsorge erleuchteter Staatsregierungen in viel grösserem Maasse in Anspruch genommen hat, als alle dem Handel und den Gewerben angehörende Institute.

Der Grund hiervon liegt klar vor. Während Handel und Gewerbe nur den öffentlichen Credit und dadurch den materiellen Wohlstand des Staatsbürger berühren, während der Gewerbstand den erforderlichen Schutz in leicht zu treffenden Anordnungen der Geschäftsverhältnisse und der nothwendigen Beschränkung der Gewerbfreiheit zu erreichen vermag, und demselben die Möglichkeit gegeben ist, durch speculative Benutzung des Betriebscapitals den Erwerb zu steigern, so treten bei den Apothekern viel höhere und wichtigere Rücksichten auf.

Die wichtige Aufgabe der Apotheker ist: gemeinschaftlich mit den Aerzten den Kranken und Leidenden zu dienen. Der Apotheker muss die Mittel liefern, von welchen der Arzt und Kranke die Wiederherstellung des höchsten Gutes des Menschen, der Gesundheit erwartet. Eine plötzliche Auswahl erprobter und zuverlässig bereiteter Arzneimittel entscheidet oft über Leben und Tod! dabei trägt der Apotheker die vollste Last und Verantwortlichkeit der Staatsbeamten, ohne irgend einen der wichtigsten Vortheile derselben, ohne Gehalt oder Pension zu geniessen. Eine kaufmännische Benutzung seines Betriebscapitals ist ihm unmöglich, sie muss sogar verboten sein zur Sicherung für das Wohl seiner Nebenmenschen. Deswegen sind alle pharmaceutischen Einrichtungen an gesetzliche Vorschriften gebunden, sind die Bereitungsweisen der Medicamente, wie deren Verkaufspreise gesetzlich festgestellt und muss der Apotheker selbst die vollste wissenschaftliche Ausbildung besitzen und nachweisen.

Die gehorsamst unterzeichneten Bevollmächtigten des allgemeinen deutschen Apothekercongresses stellen daher die ehrerbietigste Bitte: dass Seitens der Hohen Reichsversammlung dieses eigenthümlichen Verhältnisses wegen, auch die volle Selbstständigkeit der Apotheker anerkannt und ansgesprochen werde und dass die Apotheker ebenso wenig wie die Aerzte den allgemeinen Gewerbegesetzen unterworfen werden. In Folge desselben wird aber gehorsamst gebeten: den Apothekern in allen Stadien der Verwaltung, der Gesetz- und Prüfungsbehörden, Vertretung durch Fachgenossen zu gewähren, so dass von jetzt ab überall, wo Aerzte die Interessen ihres Standes vertreten, auch Apotheker als durchaus für ihren Stand gleich befugt angestellt werden, und dass in allen betreffenden Collegien, wo über rein pharmaceutische Angelegenheiten zu entscheiden sein wird, man den Apothekern die Hauptstimme einräume, wie das im anderen Falle wiederum den Aerzten unbedenklich zuge-

standen werden muss; dabei wird ausdrücklich gewünscht, dass die Vertretung des Apothekerstandes durch noch in praktischer Wirksamkeit stehende Apotheker geschehen und deren Berufung aus freier Wahl von Fachgenossen hervorgehen möge. Wir bitten ferner: dass allen Apothekern das volle Verfügungsrecht über ihr Eigenthum gewährt und gesichert, und die sonst völlig freie Verkäuflichkeit der Apotheken wiederholt nur mit der einzigen Beschränkung ausgesprochen werde: dass der Erwerber die gesetzliche Qualification nachweisen müsse. In dem Streben nach einer allgemeinen deutschen Einheit scheint uns aber auch eine allgemeine deutsche Medicinalverfassung dringendes Bedürfniss. Als Grundlage für dieselben bezeichne wir:

1) Eine für ganz Deutschland gültige Pharmakopöe als Gesetzbuch für die Bereitung und Dispensirung aller Arzneimittel;

2) Möglichste Uebereinstimmung in den Taxpreisen, gestützt auf feste allgemeine Principien;

3) Uebereinstimmende Anforderungen an die Qualification aller Medicinalpersonen, so dass die in Einem deutschen Staate gesetzlich bestandene Prüfung, in allen deutschen Staaten volle Anerkennung und Gültigkeit in sich schliesst.

Diese vor der Hohen Reichsversammlung ausgesprochenen Wünsche und Bitten sind nicht das Product des Augenblicks, nicht der Ausdruck eines engherzigen Kastengeistes, sie sind hervorgegangen aus langjähriger Erfahrung und den ernstesten Berathungen. sie sind der Ausdruck des redlichsten Willens, unserm gemeinsamen deutschen Vaterlande nach Kräften zu dienen; sie sind gestützt auf die Erkenntniss der Bedeutung des Apothekerstandes, um den steigenden Anforderungen der Zeit genügen zu können.

An die Hohe Reichsversammlung wenden wir uns mit dem festen Vertrauen, dass Hochdieselbe dem Apothekeninstitute eine besondere Beachtung und Fürsorge gewähre und für alle deutsche Staaten den nothwendigen gesetzlichen Schutz ausspreche und erwirke.

Während nun die ehrerbietigst Unterzeichneten sich erlauben, noch dasjenige Material beizufügen, welches zur nähern Begründung der betreffenden Anträge dient, bitten sie die Hohe Reichsversammlung ganz gehorsamst: recht bald die Begutachtung unserer Apothekenangelegenheiten einer Commission zu überweisen und wenn es für zweckmässig erachtet werden möchte, ausser den gehorsamst Unterzeichneten noch die dort in der Nähe wohnenden Apotheker als Dr. Engelhardt in Frankfurt, Beyer in Hanau, Schlienkamp in Düsseldorf oder andere besonders bewährte Fachgenossen zuziehen, und durch diese Sachkundigen Alles das noch ausführlicher erläutern zu lassen, was hier nur kurz ausgesprochen werden durfte.

Der vom allgemeinen deutschen Apothekercongress erwählte Ausschuss,

Leipzig, 13. Sept. 1848. Abl aus Wien, Dr. L. Bley aus Bernburg, Dr. Lucanus aus Halberstadt, Schacht aus Berlin, Dr. Walz aus Speyer, Dr. F. C. Winckler aus Darmstadt.

Entwurf eines Gesetzes über die Ausübung der Medicin in Frankreich vom 3. Januar 1848.

Wir haben bereits den die Pharmacie speciell betreffenden Theil des neuen Gesetzentwurfs in Frankreich in No. 39 d. J. mitgetheilt. Was die Medicin betrifft, so übergehen wir hier die das Sudium derselben betreffenden Artikel, und geben nur diejenigen wieder, welche mit der Pharmacie in mehr oder weniger engem Zusammenhange stehen. Diese Artikel sind:

Art. 21. Es darf Niemand weiter die Medicin ausüben, der nicht mit dem Diplom des Doctors der Medicin, eines Sanitätsbeamten oder einem speciellen Brevet versehen ist und seinen Titel nicht auf dem Secretariat der Academie und auf dem Civiltribunal seines Wohnortes hat einregistriren lassen.

Art. 22. Der Franzose, welcher sein Diplom im Auslande genommen hat, darf erst, nachdem er von einer Facultät Frankreichs ebenfalls das Diplom erhalten hat, als praktischer Arzt auftreten, und wird zum Examen nicht eher zugelassen, bevor er nicht ein unter französischer Autorität und gesetzmässig ausgestelltes Sittenzeugniss vorgelegt hat. Der Ausländer, der von einer französischen Facultät sein Diplom erhalten hat, darf in ganz Frankreich frei die Medicin ausüben. Dieselben Rechte stehen dem Ausländer zu, welcher der Wissenschaft so grosse Dienste geleistet hat, dass ihm nach dem Senatsbeschluss vom 19. Febr. 1808 das Bürgerrecht in Frankreich zukommt.

Art. 24. Die Ausübung der Medicin und aller ihrer Zweige ist dem Pharmaceuten nicht gestattet. Jeder praktische Arzt, der an einem Orte wohnt, in und bei welchem in 6 Kilometer Entfernung keine Apotheke vorhanden ist, darf so viel Arznei, als seine eigenen Patienten bedürfen führen, doch unter der Bedingung, dass er sie an einem Orte aufbewahrt, zu welchem er allein den Schlüssel führt. Diese Arzneimittel muss derselbe aus einer ordentlichen Apotheke und mit deren Etiquetten versehen, beziehen, und sich überhaupt den Gesetzen der Pharmacie, so weit sie hier einschlagen, unterwerfen. Gleichfalls darf der praktische Arzt, dem innerhalb einer Entfernung von 6 Kilometern keine Apotheke zu Gebote steht, geringe Mengen von Arzneimitteln, deren er sich in Nothfällen bedient, mit sich führen.

Art. 25. Die Ausübung der Pharmacie, der Medicin und aller ihrer Theile ist Jedem ausser respect. dem Pharmaceuten und Mediciner untersagt.

Art. 26. Jeder Mediciner und Pharmaceut ist seiner Gerichtsbarkeit verpflichtet auf Requisition durch einen competenten Magistrat, so weit er nicht genügende Gegengründe hat, durch Ausübung seiner Kunst dienstbar zu sein.

Art. 27. Unfähig zur Ausübung der Medicin oder irgend eines ihrer Zweige sind alle solche Personen, welche Verbrechen begangen haben.

Art. 28. Es können unter gewissen Umständen die Präfecten

einer oder mehreren Gemeinden Gemeindeärzte anstellen, welche die Einwohner gratis bei Epidemien besuchen, ebenso die Impfungen und überhaupt alle medicinischen Operationen, soweit sie ihnen gestattet sind, vornehmen. Sie sind verpflichtet die beobachteten Thatsachen, interessante Documente der Wissenschaft und der Heilkunde den dazu eingesetzten Autoritäten mitzutheilen. Solche Gemeindeärzte werden zum Theil von dem Einkommen der Wohlthätigkeitsbureaus, und wo solche nicht sind, von den Gemeinden zum Theil von den Einnahmen des Departements unterhalten.

Art. 29. Diese Gemeindeärzte werden von dem Präfecten auf 6 Jahre angestellt, welcher ihnen zugleich ihren Wohnort und die Ausdehnung ihres Kreises anweist.

Art. 30. Der medicinische Rath für jedes Departement besteht zu zweidritteln aus Medicinern, und zu einem Drittel aus Pharmaceuten, welche auf 6 Jahre ernannt werden.

Art. 31. Diese Medicinal-Räthe übernehmen unter Umständen die Visitationen der Apotheken, und überwachen die Befolgung der Gesetze hinsichtlich des Verhaltens der Gehülfen in den Officinen und Hospitalen. Sie sammeln die auf Heilkunde und medicinische Statistik bezüglichen Documente und besorgen die ihnen aufgetragenen medicin. oder wissenschaftlichen Missionen. Mit Uebergehung einiger anderer Art., welche bei der Verschiedenheit der franz. Institutionen von den deutschen, von geringerem Interesse sein dürften, fügen wir in Folgendem noch einige der Strafartikel bei.

Art. 32. 1) Eine Gefängnissstrafe von ½ – 2 Jahren soll denen auferlegt werden, welche die Medicin oder einen ihrer Zweige ausüben und unerlaubter Weise einen dazu berechtigenden oder nicht berechtigenden Titel angenommen haben. Es erhalten ferner: 2) Eine Gefängnissstrafe von 14 Tagen bis einem J. diejenigen, welche die Medicin ausüben ohne Diplom des Doctors oder eines speciellen Brevet's. 3) Eine Gefängnissstrafe von ⅙ – 1 J., welche nach Art. 27 von der Ausübung der Medicin etc. ausgeschlossen sind. 4) Eine Geldstrafe von 300 – 3000 Frcs. und Gefängnissstrafe von 1 – 6 Monaten, diejenigen welche irgend einen Zweig der Medicin und zugleich die Pharmacie ausüben. 5) Geringere Strafen behandeln die Nro. 5 u. 6, sie beziehen sich auf Uebertretung der Formen, unter welchen sich der Mediciner, Orthopädist und Chirurg die Erlaubniss zur Praxis in Frankreich verschafft.

Art. 33. Es wird nicht als eine Uebertretung der Gesetze angesehen, wenn Jemand unentgeldlich und aus Wohlthätigkeit ärztlichen Rath ertheilt oder ärztliche Hülfe leistet, so lange damit keine wirklichen Verschreibungen, Operationen und Behandlungen verbunden werden, welche ärztliche Erfahrungen voraussetzen. In dem Falle der Wiederholung der Vergehen können die Strafen auf das Doppelte geschärft werden etc. (*Journ. de Chem. med. 3. Bd. T. IV. p.* 124 – 128).

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. Druck von Hirschfeld in Leipzig.



18. October 1848. № 47.

Redaction: Dr. W. Knop.

Chemie.

Ueber die Verbindungen der Molybdänsäure, von L. Svanberg u. H. Struve.

(Schluss.)

Die Barytsalze der Molybdänsäure sind im Allgemeinen leicht darzustellen, indem man durch Zusatz von Chlorbarium zu molybdäns. Kali oder Ammoniak das entsprechende Barytsalz erhält. Für die Analyse bieten die auf solchem Wege dargestellten Salze aber immer die Schwierigkeit dar, dass sie von den Kali- oder Ammoniaksalzen, die zu ihrer Darstellung benutzt wurden, stets geringe Mengen enthalten, weshalb man sehr oft nicht recht scharf stimmende Resultate erhält.

Neutraler molybdänsaurer Baryt, $BaO\,Mo\,O_3$, fällt aus jeder Lösung von Molybdänsäure in überschüssigem Ammoniak bei Zusatz von Chlorbarium nieder. Das zu den Analysen verwandte Salz stellte man auf folgende Weise dar:

1) Eine Lösung des oben beschriebenen neutralen molybdänsauren Ammoniumoxyds wurde durch Chlorbarium gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt und, obgleich das Salz etwas löslich in Wasser ist, recht lange ausgewaschen.

2) Eine Lösung des ebenfalls oben angegebenen Doppelsalzes wurde mit einem Ueberschusse von Ammoniak versetzt, und dann nur so viel Chlorbariumlösung hinzugesetzt, dass noch ein kleiner Theil des Ammoniumoxydsalzes unzersetzt blieb. Nach der Fällung

wurde augenblicklich zur Filtration geschritten, wobei der Zutritt der Luft so viel als möglich abgehalten wurde.

Dieses Salz bildet ein fein krystallinisches Pulver, schwer löslich in Wasser, wasserfrei. Beim Glühen nimmt es eine blaugrüne Farbe an, die durch die reducirende Einwirkung der entweichenden Spuren von Ammoniak hervorgebracht wird. Es ist nicht schmelzbar. Analyse:

	I.	II.	Geglühtes Salz.	
BaO	49,323	50,177	50,137	51,003
NH_4O	1,620	1,619	—	—
MoO_3	49,057	48,204	49,863	48,997
	100,000	100,000	100,000	100,000.

Dreifach-molybdänsaurer Baryt, BaO $3MoO_3 + 3HO$, durch Fällen von dreifach-molybdänsaurem Kali mit Chlorbarium erhalten, bildet einen weissen flockigen Niederschlag, der im Wasser etwas löslich ist und zu einer gelblichweissen hornartigen Masse eintrocknet. Er schmilzt beim Glühen und erstarrt darauf krystallinisch.

Analysen I. vom wasserhaltigen, II. vom wasserfreien Salze:

			At. Mo. a.			At. Mo. b.	
I.	BaO	22,946	1 = 955,290	24,125	1 =	955,290	24,368
	MoO_3	68,641	3 = 2666,966	67,353	3 =	2627,487	67,024
	HO	8,413	3 = 337,437	8,522	3 =	337,437	8,608
		100,000	3959,693	100,000		3920,214	100,000.

			At. Mo. a.			At. Mo. b.	
II.	BaO	25,054	1 = 955,290	26,373	1 =	955,290	26,663
	MoO_3	74,946	3 = 2666,966	73,627	3 =	2627,487	73,337
		100,000	3622,256	100,000		3582,777	100,000.

Ein Baryt-Doppelsalz, BaO $2MoO_3$ + BaO $3MoO_3 + 6HO$, wird durch Zersetzung des entsprechenden Ammoniumoxydsalzes mittels Chlorbarium als ein flockiger weisser Niederschlag erhalten. Es ist unkrystallinisch, ziemlich leicht löslich in Wasser, verliert beim Glühen Wasser mit Spuren von Ammoniak, schmilzt dabei und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

Die Analysen I. vom wasserhaltigen, II. vom wasserfreien Salze gaben:

			At. Mo. a.			At. Mo. b.	
I.	BaO	26,714	2 = 1910,580	27,176	2 =	1910,580	27,433
	MoO_3	64,192	5 = 4444,830	63,224	5 =	4379,145	62,877
	HO	9,094	6 = 674,874	9,600	6 =	674,874	9,690
		100,000	7030,284	100,000		6964,599	100,000.

			At. Mo. a.			At. Mo. b.	
II.	BaO	29,393	2 = 1910,580	30,062	2 =	1910,580	30,376
	MoO_3	70,607	5 = 4444,830	69,938	5 =	4379,145	69,624
		100,000	6355,410	100,000		6289,725	100,000.

Ausser durch Wechselzersetzung, wie diese Salze erhalten wurden, kann man noch eine Reihe von Barytsalzen dadurch herstellen, dass man eins der beschriebenen mit Salpetersäure oder Salzsäure behandelt. Je nach der Menge der angewandten Säure entstehen dabei verschiedene saure Salze, von welchen einige löslich, andere unlöslich sind, doch scheinen sie alle krystallinisch zu sein.

Neunfach-molybdänsaurer Baryt, $BaO\ 9\ MoO_3 + 4\ HO$, wurde bei Behandlung des neutralen Salzes mit Salpetersäure erhalten. Er krystallisirt in kleinen sechsseitigen Prismen, die an beiden Enden mit geraden Endflächen versehen sind. Dieses Salz ist in kaltem, warmem und selbst salpetersäurehaltigem Wasser unlöslich. Beim Glühen verliert es Wasser, schmilzt und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

Die Analysen I. vom wasserhaltigen, II. vom wasserfreien Salze sind:

					At. Mo. a.				At. Mo. b.	
I.	BaO	9,999	1	=	955,290	10,156	1	=	955,290	10,256
	MoO_3	84,975	9	=	8000,694	85,061	9	=	7882,461	84,900
	HO	5,026	4	=	449,916	4,783	4	=	449,916	4,844
		100,000			9405,900	100,000			9287,667	100,000.
					At. Mo. a.				At. Mo. b.	
II.	BaO	10,528	1	=	955,290	10,667	1	=	955,290	10,808
	MoO_3	89,472	9	=	8000,694	89,333	9	=	7882,461	89,192
		100,000			8955,984	100,000			8837,751	100,000.

Neutrales molybdänsaures Bleioxyd, $PbO\ MoO_3$, scheint das einzige Salz zu sein, das die Molybdänsäure mit dem Bleioxyde eingeht, und wurde durch Fällen von dreifach-molybdänsaurem Kali mittels salpetersauren Bleioxyds erhalten. Nach dem Auswaschen u. Trocknen bildet dieses Salz ein weisses Pulver, das erst bei einer hohen Temperatur schmilzt. Es scheint kein chemisch gebundenes Wasser zu enthalten, denn beim Glühen verlor es nur 3,380 p. c., nachdem es vorher bei 100° getrocknet war, und diese Quantität Wasser entspricht nur ¾ Atom Wasser. Die Analyse dieses Salzes — wenn man nicht Hydrothionammoniak anwenden will — bietet auch Schwierigkeiten dar, indem die vollständige Trennung der Molybdänsäure vom Bleioxyd nicht erreicht werden kann. In den beiden folgenden Analysen wurde ein Ueberschuss an Bleioxyd erhalten, weil die Trennung durch Behandlung des geglühten Salzes mit Schwefelsäure unter Beihülfe von Wärme ausgeführt wurde. Analysen:

					At. Mo. b.	
PbO	62,425	61,893	1	=	1394,645	61,425
MoO_3	35,449	—	1	=	875,829	38,575
	98,153				2270,474	100,000.

Neutrales molybdänsaures Silberoxyd, $AgO + MoO_3$. Fällt man eine Lösung von neutralem molybdänsaurem Kali durch

salpetersaures Silberoxyd, so erhält man einen gelblichen flockigen Niederschlag, der durch die Einwirkung des Lichtes nach und nach dunkler wird. Er ist wenig löslich in Wasser, aber leicht in salpetersäurehaltigem Wasser. Analyse

		At. Mo. b.		At. Mo. b.	
AgO	61,929	1 — 1449,660	61,988	1 — 1449,660	62,338
MoO_3	—	1 — 888,966	38,012	1 — 875,829	37,662
		2338,626	100,000	2325,489	100,000.

Saures molybdänsaures Silberoxyd, $AgO\ 3\ MoO_3 + AgO\ 2\ MoO_3$. Fällt man eine Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht augenblicklich ein flockiger gelblich-weisser Niederschlag. Sammelt man diesen auf einem Filter und wäscht ihn gut aus, obgleich sich ein Theil in Wasser auflöst, so scheint man unter verschiedenen Umständen verschiedene Verbindungen, die keinen Wassergehalt haben, zu erhalten, wie aus den folgenden Analysen hervorgeht. Man erhielt nämlich in vier Analysen:

I.	II.	III.	IV.
39,754	40,605	40,608	41,143

p. c. Silberoxyd, welche Verhältnisse sich einer Zusammensetzung nach der Formel $AgO\ 3\ MoO_3 + AgO\ 2\ MoO_3$ am meisten nähern.

Die Molybdänsäure zeigt ein merkwürdiges Verhalten zur Phosphorsäure, und nimmt bei einem geringen Phosphorsäuregehalte solche Eigenschaften an, dass die Verff. sich zur Unterscheidung einer a- und b-Molybdänsäure hinneigen. Die Phosphorsäure führt die gewöhnliche Molybdänsäure a vielleicht in einen allotropischen Zustand b über. So wird man bei der Beschreibung der unten angeführten Salze, die mit einer Molybdänsäure von einem geringen Phosphorgehalte dargestellt wurden, gewisse abweichende Eigenschaften, ohne wesentliche Aenderung der Zusammensetzung, im Vergleich mit denselben, aber mit reiner Molybdänsäure dargestellten Salzen finden.

Besonders wird in Bezug auf diese b-Molybdänsäure hervorgehoben, dass ihre Verbindung mit einem Minimum Phosphorsäure stets gelbe Lösungen und gelbe Niederschläge liefert, ein Verhalten, das so charakteristisch ist, dass es die Verff. als das schärfste qualitative Reagens auf Phosphorsäure empfehlen, und sie haben mit Hülfe desselben die Phosphorsäure in einer grossen Anzahl von Substanzen nachgewiesen, in welchen sie bis jetzt nicht gefunden war, so z. B. in allen Feldspäthen und Bergarten, welche die Verff. untersuchten. Bei solchen Untersuchungen löst man die auf Phosphorsäure zu prüfenden Substanzen (z. B. Thonerde aus Feldspäthen) in einer Säure auf, und setzt zuerst reines molybdänsaures Ammoniak und dann einen Ueberschuss von Säure hinzu. Ist Phosphorsäure auch nur spurenweise zugegen, so hat die gefällte Molybdänsäure eine stark gelbe Farbe. Die Phosphorsäure hängt der Molybdänsäure überhaupt so stark an, dass die Verff. zur Darstellung einer reinen

Säure keinen andern Weg, als den von ihnen befolgten, aus künstlichem Schwefelmolybdän, angeben können.

An die früheren Beobachtungen von BERZELIUS (s. Lehrb. 1845. Bd. 3. S. 1044) u. von L. GMELIN (s. Handb. 1844. Bd. 2. S. 501 u. 511) über das Verhalten der Phosphorsäure zur Molybdänsäure reihen sich nun nach den Verff. überhaupt noch die folgenden an, die sie bei ihrer ausgedehnten Bearbeitung der Verbindungen dieser Säure machten. — Behandelt man Molybdänsäure, wie sie nach dem Glühen aus einem reinen Ammoniumoxydsalze erhalten wird, mit Phosphorsäure im Ueberschusse, so löst sich bei gewöhnlicher Temperatur fast nichts auf, und die Molybdänsäure bleibt unverändert am Boden des Gefässes liegen. Erhitzt man aber Alles, so erfolgt bald eine vollkommene und farblose Auflösung, die beim schnellen Eindampfen eine farblose glasartige, nicht krystallinische Masse bildet. Setzt man zu dieser aber etwas Wasser hinzu, oder lässt man sie an der Luft langsam Feuchtigkeit anziehen, so nimmt sie eine schön blaue Farbe an, die jedoch beim Eindampfen wieder verschwindet. Nimmt man dagegen zum Versuch einen Ueberschuss an Molybdänsäure und setzt nach und nach einige Tropfen Phosphorsäure und Salpetersäure hinzu, so verwandelt sich zuerst bei Einwirkung von Wärme die Farbe der Molybdänsäure in eine citronengelbe. Nach und nach erhält die Lösung eine gelbe Farbe, während ein Theil der Molybdänsäure nicht verändert, ein anderer Theil in ein gelbes Pulver verwandelt wird. Wenn sich nichts mehr auflöst, so filtrirt man die Lösung ab. Verdampft man diese Lösung bis zur Trockne, um alle Salpetersäure zu vertreiben, so erhält man eine gelblich-weisse unkrystallinische Masse, welche sowohl in Wasser als auch in stärkerem oder schwächerem Alkohol mit gelber Farbe löslich ist. Erwärmt man aber die trockene Masse längere Zeit hindurch, so nimmt sie nach und nach eine dunkler gelbe Farbe an, bleibt aber dabei immer löslich in Wasser. Hatte sich schon gleich bei der Behandlung von Molybdänsäure mit wenig Phosphorsäure ein Theil als ein gelbes unlösliches Pulver ausgeschieden, so bildet sich beim jedesmaligen Abdampfen der Lösung noch etwas davon. Erhitzt man die trockne Masse etwas stärker in einem Platintiegel, so nimmt sie eine grüne Farbe an, und steigert man die Temperatur, so schmilzt sie, fliesst ruhig und erstarrt beim Abkühlen zu einer glasartigen, dunkelblau oder dunkelgrün gefärbten Masse. Steigert man dabei die Temperatur so hoch, dass der Tiegel ins Rothglühen gelangt, so verflüchtigt sich etwas Molybdänsäure. Diese gefärbte Masse ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Mit kochendem Wasser bildet sie eine gefärbte Lösung, die, wenn man sie unter Zutritt der Luft abdampft, erst farblos wird und dann wieder die gelbe Farbe annimmt. Das Erscheinen der gelben Farbe kann man durch einige Tropfen Salpetersäure augenblicklich hervorrufen.

Diese mehr oder weniger gelbe Verbindung von Phosphorsäure und Molybdänsäure ist in Ammoniak leicht zu einer farblosen Flüssigkeit löslich. Setzt man aber zu dieser concentrirten Lösung ent-

weder Schwefel-, Salz-, oder am besten Salpetersäure, so entsteht ein citronengelber Niederschlag, sowie die Flüssigkeit eine saure Reaction annimmt. Sammelt man diesen gelben Niederschlag auf einem Filter, so geht die Mutterlauge mit gelber Farbe durch und beim Abdampfen derselben kann man noch etwas mehr von diesem gelben Salze erhalten, so dass zuletzt die Flüssigkeit vollkommen farblos wird. Beim Auswaschen mit reinem Wasser geht der Niederschlag leicht durch das Filter, doch verhindert man dieses durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure. Die farblose, einen grossen Ueberschuss an Salpetersäure haltende Mutterlauge giebt beim Abdampfen eine farblose glasartige Masse, aus der man durch Ammoniak und Salpetersäure nichts mehr vom gelben Salze fällen kann. Nichtsdestoweniger enthält dieser Rückstand Molybdänsäure und Phosphorsäure und verhält sich in der Hitze ganz eben so, wie vorhin vom gelben Salze angegeben worden ist.

Schneller erhält man diese gelbe Verbindung, indem man Molybdänsäure in einem Ueberschusse von Ammoniak auflöst, alsdann einige Tropfen einer phosphorsauren Natronlösung hinzusetzt, die Flüssigkeit erwärmt und nun einen Ueberschuss einer der oben angegebenen Säuren hinzufügt. Das gelbe Salz schlägt sich augenblicklich und mit denselben Eigenschaften nieder. Das Erwärmen der Lösung vor dem Zusatze der Säure bewirkt, dass die Ausfällung des Salzes rascher und vollständiger erfolgt.

Bei der Analyse fand man in dem nach dem ersteren Verfahren dargestellten Salze die unter I., und in dem nach dem letzteren erhaltenen die unter II. angeführten Resultate:

I.			II.	
$NH_4O + HO$	9,488		$NH_4O + HO$	10,117
PO_5	3,631		$MoO_3 + PO_5$	89,883
MoO_3	86,881			100,000.
	100,000			

+ Betrachtet man nach den Resultaten der Analyse I. die Phosphorsäure als unwesentlich, so stimmen beide Analysen ziemlich für die Zusammensetzung eines

Fünffach-molybdänsauren Ammoniumoxyds, NH_4O $5\,MoO_3 + HO$ (bei 100° getrocknet). Dieses Salz ist in Wasser und Säuren unlöslich und selbst unter dem Mikroskope nicht krystallinisch. Mit Kali behandelt, entwickelt es Ammoniak und liefert eine farblose Lösung. Erhitzt man das Salz längere Zeit hindurch in einem verschlossenen Platintiegel bei einer Temperatur, die nicht bis zum Rothglühen geht, so entweicht alles Ammoniak und Wasser, während im Tiegel eine ungeschmolzene Masse von theils brauner, theils grauer Farbe zurückbleibt. Behandelt man diesen Rückstand mit concentrirter Salpetersäure, so findet bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr unbedeutende Einwirkung statt; erwärmt man nun aber, so tritt für einige Augenblicke eine Einwirkung unter Entwickelung von salpetriger Säure ein, die aber bald wieder aufhört. Ist dieses geschehen, so besitzt die Flüssigkeit eine schöne

gelbe Farbe, während am Boden ein graublaues Pulver liegt, welches von Salpetersäure nicht mehr angegriffen wird. Das Unlösliche verhält sich wie Molybdänsäure, ist in Kali und Ammoniak löslich und giebt, wenn man dann eine Säure hinzusetzt, wieder das gelbe Salz. — Die gelbe Lösung aber besitzt vollkommen andere Eigenschaften. Ist diese Lösung verdünnt, so verliert sie in der Kälte die gelbe Farbe und wird farblos; so wie man sie wieder erwärmt, tritt die Färbung wieder deutlich hervor. Dampft man diese Lösung, die einen grossen Ueberschuss von Salpetersäure enthält, ab, so erhält man, wenn die Auflösung ziemlich weit concentrirt ist, beim Abkühlen eine Krystallisation, die unter dem Mikroskope als kleine Rhomboëder erscheint. Diese Verbindung hat wenig Bestand; so wie die Masse Wasser anzieht, lösen sich alle Krystalle auf und nun krystallisirt eine andere Verbindung in regelmässigen Octaëdern. Beide Salze haben die Verff. nicht weiter untersucht.

Dampft man jene gelbe Flüssigkeit noch weiter ein, so geht das gelbe krystallinische Salz nach und nach in dieselbe unkrystallinische gelbe Verbindung über, die oben bei der Behandlung von Phosphorsäure mit Molybdänsäure erwähnt wurde.

Aus diesem gelben Ammoniumoxydsalze erhält man ein fünffach-molybdänsaures Kali, das sich von dem, in No. 46. Seite 727 beschriebenen dadurch unterscheidet, dass es Wasser enthält. Behandelt man nämlich das gelbe Ammoniumoxydsalz in der Wärme mit einem Ueberschusse von Kali so lange, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Ammoniak riecht, und zum Theil abgedunstet worden ist, so erhält man eine farblose Lösung. Setzt man hierzu Salpetersäure, so entsteht, so wie die Flüssigkeit eine saure Reaction annimmt, ein gelber krystallinischer Niederschlag, der in einem Ueberschusse von Säure unlöslich ist. Diese Fällung sammelt und wäscht man eben so aus, wie beim Ammoniumoxydsalze angegeben worden ist.

Dieses Fünffach-molybdänsaure Kali, $KO\,5\,MoO_3 + 2HO$ (bei 100° getr.), krystallisirt in kleinen vierseitigen Prismen mit vierseitiger Zuspitzung, ist in Wasser unlöslich, verliert beim Glühen sein Wasser, schmilzt und erstarrt beim Erkalten krystallinisch und mit gelber Farbe.

Bei der Analyse dieses bei 100° getrockneten Salzes erhielt man:

		At.			Nb. b.
KO	11,234	1	=	588,856	11,339
MoO_3	83,875	5	=	4379,145	84,329
HO	4,891	2	=	224,958	4,332
	100,000			5192,959	100,000

und bei der des wasserfreien (geglühten) Salzes 88,188 p. c. Molybdänsäure und 11,812 Kali, in welchem letzteren sich die beigemengten Spuren der Phosphorsäure fanden.

Auch einen neutralen molybdänsauren Baryt, der beim Uebergiessen mit einer Säure gelb wird, übrigens aber ein weisses

Pulver von ganz denselben Eigenschaften, die oben Seite 753 davon angegeben sind, erhielt man, als man das gelbe Ammoniumoxydsalz in Ammoniak löste und mit Chlorbarium fällte. Dass dieses Salz im Wesentlichen (d. h. mit Ausschluss der geringen Menge Phosphorsäure und Ammoniaks) die Zusammensetzung des neutralen molybdänsauren Baryts hat, zeigen folgende analytischen Resultate, I. vom bei 100° getr. II. vom ammoniakfreien Salze:

		I.		II.	
	BaO	50,543	50,074	51,366	51,009
	NH_4O	1,601	1,833		
	MoO_3	46,769	48,093	47,530	48,991
	PO_5	1,087		1,104	
		100,000	100,000	100,000	100,000

(*Journ. f. prakt. Chem. Bd.* 44. *S.* 257 — 301.)

Quantitative Bestimmung der Molybdänsäure, nach H. Rose.

Da die Molybdänsäure nicht ganz feuerbeständig ist, und sich bei erhöhter Temperatur, besonders beim Zutritt der Luft, in nicht ganz unbeträchtlicher Menge verflüchtigt, so ist ihre quantitative Bestimmung mit Schwierigkeiten verbunden. Man kann die Molybdänsäure zwar aus den sauer gemachten und verdünnten Auflösungen vermittelst Schwefelwasserstoffgas als braunes Schwefelmolybdän fällen; aber diese Fällung ist mit nicht geringen Schwierigkeiten verknüpft, da die Molybdänsäure äusserst schwer ganz vollständig in diese Schwefelverbindung umgewandelt werden kann.

Der Verf. fand, dass die beste Methode, um die Molybdänsäure quantitativ zu bestimmen, die ist, dass man sie in Molybdänoxyd verwandelt. Dies geschieht am besten so, dass man sie in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt. Geschieht dieses über der Spirituslampe bei nicht zu starker Hitze, so kann man sicher sein, dass sich nur Oxyd und nicht zugleich kleine Mengen von metallischem Molybdän bilden. Das Erhitzen kann in einem Platintiegel geschehen, durch dessen durchbohrten Deckel man das Wasserstoffgas in den Tiegel leitet. Man erhitzt so lange, bis das Gewicht des Molybdänoxyds unverändert bleibt.

Ist in einer Flüssigkeit Molybdänsäure in Ammoniak aufgelöst, so wird sie vorsichtig zur Trockne abgedampft, und die trockne Masse auf dieselbe Weise wie reine Molybdänsäure in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt, um sie in Oxyd zu verwandeln. Auch diese Operation kann in einem Platintiegel geschehen.

Wenn die Molybdänsäure in einer alkalischen Flüssigkeit enthalten ist, so kann man sie durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul vollständig fällen, nachdem die Flüssigkeit durch Salpetersäure neutralisirt worden ist. War kohlensaures Alkali vorhanden, so lässt man nach der Sättigung mit Salpetersäure das Ganze 12 bis 24 Stunden an einem mässig erwärmten Orte ste-

-hen, damit die Kohlensäure vollständig entweichen kann. Der Niederschlag des molybdänsauren Quecksilberoxyduls ist von gelber Farbe und sehr voluminös, sinkt aber nach mehrstündigem Stehen sehr zusammen. Nach dem Filtriren auf einem gewogenen Filtrum wäscht man ihn mit einer sehr verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul aus, da er in reinem Wasser etwas auflöslich ist. Nach dem vollständigen Trocknen bei 100° C. und nach genauem Wägen nimmt man den Niederschlag von dem Filtrum und behandelt denselben in einem Platin- oder Porcellantiegel mit Wasserstoffgas auf dieselbe Weise wie Molybdänsäure oder molybdänsaures Ammoniak. Man erhält Molybdänoxyd. Das auf dem Filtrum Haftende wird mit demselben gewogen, und die Menge des Molybdänoxyds darin berechnet.

Man kann bei dieser Methode zugleich die Menge des feuerbeständigen Alkali's genau bestimmen, das mit der Molybdänsäure verbunden war. Man setzt zu der von molybdänsaurem Quecksilberoxydul abfiltrirten Flüssigkeit Schwefelsäure und concentrirt dieselbe durch Abdampfen. Es scheidet sich schwefelsaures Quecksilberoxydul aus, das sich beim Eindampfen der Flüssigkeit in gelbes basisches schwefelsaures Quecksilberoxyd verwandelt. Die trockne Masse wird mit heissem Wasser ausgezogen, der gelbe Rückstand abfiltrirt und die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Aus der trocknen Masse kann man durch Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak auf die bekannte Weise neutrales schwefelsaures Alkali erhalten.

Die Verbindungen der Molybdänsäure mit den feuerbeständigen Alkalien können auch durch Chlorammonium zerlegt werden. Man mengt sie im trocknen Zustande mit einem Ueberschusse des ammoniakalischen Salzes, und glüht sie damit. Wenn die Molybdänsäure als saures Salz mit dem Alkali verbunden ist, so schmilzt die Masse nicht; die Säure verwandelt sich aber in Molybdänoxyd. Man mengt mit neuen Quantitäten von Chlorammonium und glüht von Neuem so lange, bis nach dem Glühen keine Gewichtszunahme mehr stattfindet. Die geglühte Masse wird mit Wasser behandelt, wobei Molybdänoxyd ungelöst zurückbleibt, das auf einem gewogenen Filtrum filtrirt und bei 100° C. getrocknet werden muss. Die vom Molybdänoxyd getrennte Flüssigkeit enthält das Alkali als alkalisches Chlormetall.

Diese Methode giebt hinsichtlich der Bestimmung der Molybdänsäure nicht ein so genaues Resultat, wie die vermittelst salpetersauren Quecksilberoxyduls, da ein kleiner Theil der Säure durch Chlorammonium zu metallischem Molybdän reducirt wird. Sie kann aber besonders bei molybdänsauren Verbindungen angewandt werden, die sehr schwer im Wasser löslich sind. (*Bericht der Akademie der Wissenschaften zu Berlin* 1848. S. 288—290.)

Ueber eine allgemeine Darstellungsmethode der unmittelbaren Pflanzenstoffe, von L. Ourdats.

Der Verf. bemerkt, dass er seit 1825 damit beschäftigt gewesen sei, allgemeine Methoden der Darstellung gewisser in den Pflanzen fertig gebildeter Stoffe ausfindig zu machen. Seit 1840 hat er eine solche Methode in der Anwendung der Kohle gefunden. Wir müssen indessen hierbei auf die Arbeiten von Weppen, auch auf die von Warrington (Centralbl. 1846. S. 230 u. 1847. S. 199.) verweisen, in welchen das vom Verf. angegebene Princip schon mit vollkommener Klarheit ausgesprochen ist. Die einzelnen Beobachtungen, welche Lebourdais bei Anwendung dieses Principes gemacht hat, sind folgende:

Digitalin. Ein mit wässrigem Weingeiste dargestellter Auszug der Digitalis wurde erst mit essigsaurem Blei gefällt und dann mit gereinigter Thierkohle behandelt. Nach dieser Behandlung hatte er ausser seiner Farbe auch seine Bitterkeit verloren. Der bittere Stoff war von der Kohle aufgenommen und konnte, nachdem sie mit Wasser gewaschen und getrocknet war, durch Kochen mit Weingeist daraus aufgelöst werden. Nach der Concentration dieses Auszuges durch Abdampfen setzte derselbe einen pulverigen Niederschlag ab, der beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in Weingeist sich als krystallisirtes Digitalin ausschied.

Solches Digitalin bildet in Wasser kaum lösliche, in starkem Weingeist ziemlich, in wässrigem Weingeist leicht lösliche, in Aether fast unlösliche Krystalle, von bitterem Geschmack. Die Auflösungen derselben haben keine Reaction auf Pflanzenfarben.

Schwefelsäure löst das Digitalin, die Lösung nimmt sogleich Purpurfarbe an, die nachher wieder verschwindet, dann in Braun übergeht, worauf sie schwärzliche Zersetzungsproducte fallen lässt. Verdünnt man die schwefelsaure Flüssigkeit zur Zeit ihrer Purpurfärbung mit Wasser, so wird sie chlorfarben. Salpetersäure und Salzsäure lösen das Digitalin zu farblosen Flüssigkeiten.

Alkalien und essigsaures Blei fällten das Digitalin nicht. Es schien dem Verf. stickstofffrei zu sein.

Ilicin. Ein Decoct der Stechpalmenblätter (*feuilles de houx*) wurde über Feuer mit gereinigter Thierkohle behandelt. Es verlor seine grünliche Farbe und seinen bitteren Geschmack. Die gewaschene und getrocknete Kohle wurde mit Weingeist ausgekocht, der den Geschmack der Ilexblätter dadurch erhielt. Nach der Destillation hinterblieb eine syrupförmige Masse von stark bitterem Geschmacke, die zu einer leimähnlichen Substanz eintrocknete, in welchem Zustande sie vom Verf. Ilicin benannt wird. Diese Materie ist in Wasser und Weingeist löslich, nicht hygroskopisch, man kann auf keine Weise etwas Krystallinisches daraus ausscheiden.

Scillitin. Die schleimige Abkochung der Meerzwiebeln wurde erst mit essigsaurem Blei gefällt, die Flüssigkeit kalt mit gereinigter Thierkohle behandelt, die Kohle ausgewaschen, getrocknet und

mit Weingeist ausgekocht, der dabei einen unerträglich bitteren Geschmack annahm. Nachdem der Weingeist abdestillirt war, setzte sich aus der milchigen Flüssigkeit ein weisser Körper ab, der in Wasser zwar nicht löslich zu sein schien, demselben aber einen stark bitteren Geschmack ertheilte, im Weingeist leicht löslich war und beim freiwilligen Verdunsten als eine unkrystallinische Masse zurück blieb. Ebenso verhielt sich der beim Abdunsten der milchigen Flüssigkeit hinterbliebene Rückstand.

Diese Substanz ist neutral, zieht an der Luft keine Feuchtigkeit an, und hat einen kaustischen Geschmack. Sie zersetzt sich in höherer Temperatur sehr leicht, löst sich in concentrirter Schwefelsäure, scheint ihr momentan eine Purpurfarbe zu ertheilen, worauf ein Absatz von schwarzen Zersetzungsproducten folgt. Salpetersäure zersetzt diese Substanz.

Arnicin. Eine Infusion von Arnicablüthen trat an Kohle, durch welche man sie filtrirte, ihre Bitterkeit ab, welche Alkohol beim Kochen mit der gewaschenen und getrockneten Kohle aufnahm. Beim Abdunsten des Weingeistes hinterblieb eine terpentinähnliche Masse, die in Wasser nur wenig löslich war, demselben indessen einen bitteren Geschmack ertheilte. Weingeist löste sie in jedem Verhältnisse.

Das Arnicin ist neutral, wird aber von essigsaurem Bleioxyd grösstentheils mit niedergeschlagen.

Columbin. Ein mittels der Verdrängungsmethode erhaltener, kalt bereiteter Auszug der Columbowurzel wurde, wie oben angegeben, mit Kohle behandelt. Der Weingeistauszug der Kohle schied beim Abdunsten kleine Krystalle aus, die den Geschmack der Columbowurzel hatten. Lässt man auf die mit dem Columbin und dem Farbstoff beladene Kohle so lange einen Wasserstrahl fliessen, als das Wasser noch einen bitteren Geschmack annimmt, so bleibt in der Kohle wenig Columbin zurück; sie tritt an Weingeist, wenn sie nachher damit gekocht wird, nur den Farbstoff ab, der darin bleibt. Aus dem bei solchem Verfahren abfliessenden columbinhaltigen Wasser wird das Columbin wieder von Kohle aufgenommen, wenn man es damit von Neuem behandelt. Aus solcher Kohle zieht Weingeist dann beim Kochen das Columbin in völliger Reinheit aus.

Colocynthin. Eine mit essigsaurem Blei gefällte Coloquinthen-infusion verhielt sich ganz so wie die vorige Columboinfusion. Aus der Kohle, die zuerst den Farbstoff und das Colocynthin aufgenommen hatte, wurde blos letzteres durch Wasser ausgewaschen, dem es durch Kohle von Neuem entzogen werden konnte. Diese zweite Kohlenmasse kochte man mit Weingeist aus, der das Colocythin in kleinen warzenförmigen Gruppen absetzte.

Strychnin. Eine Infusion der Brechnüsse, die wie die der Columbowurzel behandelt wurde, lieferte Strychnin. Diese drei letzten Körper waren allein diejenigen, welche man durch Behandeln der Kohle mit reinem Wasser aus derselben ausziehen und von Neuem auf Kohle übertragen konnte.

Der Verf. hat mit Hülfe dieser Methode noch verschiedene andere Pflanzenbasen und unmittelbare Pflanzenproducte dargestellt, und beschreibt noch die Darstellung des Chinins ausführlicher.

Chinin. 500 Grammen *China calisaia* wurden durch Auskochen mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser erschöpft. Die saure Flüssigkeit filtrirte man durch Thierkohle, wobei sie ihren Geschmack verlor. Die gewaschene und getrocknete Kohle wurde mit Weingeist von 85° ausgekocht, der beim Abdunsten eine milchige Flüssigkeit hinterliess, aus der sich krystallisirtes schwefelsaures Chinin absetzte.

Bei einem zweiten Versuche zog man 500 Grm. China mit Weingeist von 50° aus. Man destillirte den Weingeist ab und mischte den Rückstand mit den Abkochungen der ausgezogenen Rinden. Diese Flüssigkeit filtrirte man durch Kohle, die der Flüssigkeit den bitteren Geschmack entzog. Die Kohle kochte man mit Weingeist, der das Chinin und Harz aufnahm.

Diese Beimengung von Harz konnte verhütet werden, wenn man die Flüssigkeit vor der Behandlung mit Kohle mit essigsaurem Bleioxyd fällte. Indem man übrigens wie vorhin verfuhr, erhielt man reines Chinin.

Der Verf. hebt noch hervor, dass man aus der Eigenthümlichkeit dieser Behandlungsweise schliessen dürfe, dass alle die auf solchem Wege dargestellten Stoffe in den Pflanzen präexistiren. (*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *Sér. T. XXIV. p.* 58—67.)

Kleine Mittheilungen.

Bestandtheile des Pollens, nach Thornt. J. Herapath. Nach der Behandlung des Pollens der rothen und weissen Lilie (*Lilium candidum* und *L. bulbiferum*) successive mit Wasser, Weingeist und Aether hinterblieb das Pollenin als citronengelber Rückstand, der bis auf die folgenden, die Eigenschaften, welche davon angegeben sind, hatte. Es löste sich in Salpetersäure, ohne eine Veränderung zu erleiden, auf, denn Wasser schlug die Substanz aus solcher Lösung wieder mit ihren ursprünglichen Eigenschaften nieder. Beim Erhitzen der salpetersauren Lösung schied sich die von Berzelius erwähnte Fettmaterie an der Oberfläche aus, und Wasser fällte nun nichts mehr, auch fand man weder Oxalsäure noch Kohlenstickstoffsäure in der Flüssigkeit. Stärke konnte im Lilienpollen nicht entdeckt werden, während sie sich im Pollen von *Cactus speciosissimus* fand. Im Pollen der rothen Lilie war ein besonderer Farbstoff bemerklich, der in dem der weissen fehlte. Die Mengen vom Pollenin betrugen auf 100 Theile Pollen von

Lilium bulbiferum	43,012
Lilium candidum	36,936
Cactus speciosissimus	46,575.

(*Quart. Journ. of the chem. Soc. of London. Vol. I. Nro.* 1, *p.* 1—2.)

Bestandtheile der Beeren von *Vitis sylvestris*, nach Dr. C. Riegel. Der Verf. hat in den Beeren von *Vitis sylvestris* die folgenden Stoffe gefunden: Chlorophyll, Harz, rothen Farbstoff, Pektin, Gummi, Traubenzucker, Aepfelsäure,

Weinsäure, Citronensäure, ausser den geringen Mengen unorganischer Bestandtheile. (*Arch. d. Pharm.* 2. R. *Bd. LV.* S. 153.)

Reichliches Vorkommen des Iods und Broms in Algen, nach Macin Bonet. Macin Bonet, Prof. der Chemie an der Universität zu Oviedo, giebt an, dass der an den Asturischen Küsten sehr häufige *Fucus palmatus* Lin., dessen sich die Bewohner jener Gegenden auf mancherlei Art als Heilmittel bedienen, eine sehr grosse Menge Iod und Brom enthalte. (*Journ. de Chim. méd.* 3. *Sér. T. IV.* p. 431.)

Literarische Nachweisungen.

Bücher.

Arznei-Taxe, neue, für das Königreich Hannover, vom 1. April 1848. gr. 8. Hannover. 1/6 Thlr.

Bandlin, J. B., Anleitung zum Schul- u. Selbstunterrichte in der Naturlehre. Nach Pestalozzi's Elementar-Grundsätzen u. von populärer Lebensanschauung aus bearbeitet. gr. 8. Zürich. 11/15 Thlr.

Bergery, C. L., Physique et Chim. des écoles primaires. 4. édit. 12. Paris. ?

Berichte über d. Mittheilungen von Freunden d. Naturwissenschaften in Wien; gesammelt u. herausg. v. Wilh. Haidinger. II. Bd. No. 7–14. gr. 8. Wien 1847.

— —, über die Verhandlungen d. königl. sächs. Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig. 2. Bd. I. Lex.-8. Leipzig. 1/3 Thlr.

Berzelius, J. J., Lehrb. der Chemie. 5. Original-Aufl. Bd. V. Lief. 4. gr. 8. Dresden u. Leipzig. 1 1/2 Thlr. (I–V. 25 Thlr.)

—, Jahresbericht über d. Fortschritte d. Chemie u. Mineralogie. 1847. 27. Jahrg. 2. Heft: Pflanzenchemie. gr. 8. Tübingen. 1 1/2 Thlr.

Desains, P., Thèses de phys. et de chim. présentées à la faculté des sciences de Paris le ... 1848. 4. Paris. ?

Graham, T., Elements of Chemistry. Part. II. 8. 6 *Sh.*

Gaimard, P., Voyages de la commission scientifique du Nord en Scandinavie, en Laponie, au Spitsberg et au Feroe pendant l'années 1838–1840, *sur la corvette Recherche etc.* 8. *Paris.* ?

Kühn, Dr. Otto Bernh., System der anorgan. Chemie, als Leitfaden zum Studium d. theoret. Chemie. gr. 8. Göttingen. 2 5/8 Thlr.

Lenz, Dr. Harald Othmar, die Löthrohrschule. gr. 8. Gotha. 1/2 Thlr.

Lindau, Universal-Buch der deutschen Landwirthschaft. Mit Bezugnahme auf die Chemie u. a. in die Landwirthschaft gehörige Wissenschaften. 1. Bd. 1. Abtheilung. gr. 8. Leipzig. 1 1/2 Thlr.

Martiny, Apoth. u. Martiny, Dr. med., Encyklopädie der medic.-pharmac. Naturalien- u. Rohwaarenkunde. Mit besonderer Rücksicht auf histor. u. genet. Verhältnisse u. auf phys. u. chem. Eigenschaften. 2. Bd. 2. Heft. gr. 8. Quedlinb. 5/6 Thlr. (I–II. 5 1/2 Thlr.)

Meindel, C., die Bereitung der Emailfarben, Glasflüsse u. Glaspasten zum Behufe der Glasmalerei etc. 8. Quedlinburg. 1/2 Thlr.

—, die Bereitung der Farben zur Porcellanmalerei. Nebst einem Anhange, die Auflösung d. Goldes zum Malen des Porcellans enthaltend. 8. Quedlinburg. 1/3 Thlr.

Pelouse J. et Frémy, E., Cours de Chimie général. T. II. 8. *Paris.* 30 *Frc.* (*complet* 3 *Bände.*)

Pettenkofer, Dr. Max, die Chemie in ihrem Verhältnisse zur Physiologie u. Pathologie. Festrede vorgetragen in der öffentl. Sitzung der K. B. Akademie d. Wissenschaften z. München z. Feier ihres 89. Stiftungstages am 28. März 1848. gr. 4. München. 1/3 Thlr.

Pfannenschmidt, die Conservation des Holzes, nach allen vorhandenen ältesten u. neuesten Methoden. 8. Quedlinburg. 1/3 Thlr.

Regnault's Lehrbuch der Chemie. Aus d. Franz. übers. von Dr. Boedeker. (Mit eingedruckten Holzschnitten.) 1. u. 2. Lief. Breit 8. Berlin. à $^2/_3$ Thlr.
Sacc, Dr., *Précis élémentaire de Chimie agricole. gr. 18. Paris. 3 Frc. 50 Ct.*
Werner, Rob., Beschreibung der Brenner zur Erzeugung des Solar- und Lunarlichts, nebst Anweisung jede Argand'sche Lampe dazu vorzurichten. Lith. Ein versiegeltes Couvert. Leipz. u. Bamberg. $1^1/_3$ Thlr.
Winckler, Emil Leonh. Wilh., Blüthen-Kalender der deutschen u. schweizer Flora. kl. 8. Kassel. $^2/_3$ Thlr.
—, General-Catalog sämmtl. Arzneistoffe der Apotheken, mit Bezeichnung der Standorte in der Officin, dem Arznei-Keller, der Material-Kammer, dem Kräuter-Boden etc. gr. Fol. Ebend. 1847. $3^1/_3$ Thlr.
Wöhler, Dr. F., Grundriss der Chemie. 1. Th. = Grundriss d. unorgan. Chemie. 9. Aufl. gr. 8. Berlin. $^2/_3$ Thlr.
Wolfring, Dr. M. C., Verhältniss des Organischen zum Anorganischen, oder vergleichende Physiologie u. Physik. Lex.-8. Erlangen. 2 Thlr.
Woodward's, C., Familiar Introduction to the Study of Polarized Light 8. London. 3 Sh.
Zeise, William Christopher, Haandbog i de organiske Stoffers almindelige Chemie. stor 8. Kjöbenhavn. cart. $4^3/_4$ Thlr.

Zeitschriften.

Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausg. v. Wöhler u. Liebig. Bd. LXV.

Ueber die chemische Constitution der Säuren ($C_2 H_2$)n O_4 und die Nitryle, von E. Frankland u. H. Kolbe. (Ausführl. Abhandl. über den Centralbl. 1847. S. 810 bereits mitgetheilten Gegenstand.) S. 271—288.

Band LXVI.

Untersuchung der Eruptionsproducte des Hekla, von Fr. Genth. 13—28.

Annales de Chim. et de Phys. III. Sér. Tome XXIII.

Ueber magnetische Circularpolarisation, von A. Bertin. S. 5—32.
Untersuchung über das Gleichgewicht gleichartiger fester Körper, von G. Wertheim. 52—95.
Notiz über die Krystallform zweier von Lefort beschriebener Vitriole, von Nicklès. 104—105.
Ueber die Amidsäure und den Leimzucker, von A. Laurent. 110—124.
Elektro-physiologische Untersuchungen, von Matteuci. 230—241.
Untersuchungen über die Modificationen, welche durch mechanische Einwirkungen in der Leitungsfähigkeit gleichartiger Körper hervorgebracht werden, von H. de Senarmont. 257—267.
Untersuchungen über den Dimorphismus, von L. Pasteur. 267—294.
Notiz über Laurent's Abhandlung, den Isomorphismus und die Krystalltypen betreffend, von Pasteur. 294—295.
Abhandlung über den durch elektrische Ströme hervorgebrachten Ton, von Wertheim. 302—327.

Annalen der Physik u. Chemie, herausgegeben v. Poggendorff. Band LXXIV.

Ueber die Polarisation der strahlenden Wärme durch Reflexion und einfache Brechung, von H. Knoblauch. S. 161—177.
Ueber die Wärmeleitungsfähigkeit krystallisirter Substanzen, von H. de Senarmont. 190—202.
Ueber die Vertheilung des Magnetismus in Magneten, von van Rees. 213—230.
Nachweis, dass in den elektrischen Polen des Boracits und Titanits, sowohl während ununterbrochen steigender als sinkender Temperatur, ein Wechsel der Elektricität stattfindet, von W. Hankel. 231—240.
Eine magnetische Beobachtung, von Poggendorff. 240—241.

Ueber die Verbrennung des Natriums auf Wasser, von H. Reinsch. 94—95.
Der kalte salinische Säuerling, in Betracht seiner Anwendung zu Bädern, v. J. Hoffmann. 145—165.
Ueber die Einwirkung d. Ipecacuanha auf Tartarus stibiatus, v. E. Riegel. 165—169.
Ueber die Darstellung des Chloroforms, von F. L. Winckler. 178—180.
Ueber d. Kartoffelfäule, deren wahrscheinliche Ursache, v. H. Reinsch. 170—184.
Ueber angeblich fossile Knochen, von E. Riegel. 184—185.

Pharmaceutical Journal. Vol. VII.

Ueber mikroskopische Vegetationen, von Jonath. Pereira. S. 426—432.

Vol. VIII.

Ueber mikroskopische Vegetationen, von Jonath. Pereira. 27—30.

Philosophic. Magaz. and Journ. of Science. III. Ser. Vol. XXXII.

Beobachtungen über die Elementarfarben des Spectrum, als Erwiederung gegen Malloni, von Dav. Brewster. S. 489—494.
Ueber einige neue Linien im Sonnenspectrum, v. Cl. Wartmann. 499—500.

Vol. XXXIII.

Ueber einige Erscheinungen der Capillarität, beobachtet an Chloroform, Oelen und anderen Flüssigkeiten, nebst einer Untersuchung über die Ursachen, welche die Oberflächen von zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten in Berührung mit den Gefässwänden modificiren, von Will. Swan. S. 36—45.
Ueber Construction und Wirkung einer neuen Art galvanischer Batterie, von Nicholas Collen. 49—53.

Polytechnisches Journal, herausg. von J. G. u. E. M. Dingler. Band CVIII.

Verfahren, den Gyps zu galvanoplastischen Zwecken mit Phosphor- u. Silberlösung zu metallisiren, von A. Brandely. S. 130—132.
Ueber die Verkupferung gläserner und porcellanener Gefässe auf galvanischem Wege, von L. Elsner. 132—136.
Ueber die Anwendung der Schiessbaumwolle zum Sprengen in Bergwerken, von Combes. 141—145.
Ueber die grünen Arsenfarben und deren Surrogate, von A. Beringer. 143—151.
Verbesserungen in der Erzeugung künstlichen Lichtes, sowie an Brennern, Leuchtern, Lampen, von Rich. Clark. 180—184.

Band CIX.

Arthur Wall's Apparat zum Trennen des magnetischen Eisenerzes von anderen Erzen und Beimengungen. S. 44—45.

Quarterly Journal of the chem. Society of London. 1848.

Ueber einige Versuche mit galvanischen Elementen, die in reines und oxydirtes Wasser eintauchen, von Rich. Adie. S. 12—18.
Untersuchungen über Atomvolume u. spec. Gew., von Jam. P. Joule. 139—149.
Ueber einige Capillaritätserscheinungen, beobachtet an Chloroform, Schwefelkohlenstoff und anderen Flüssigkeiten, von G. Wilson. 174—181.

Repertorium für die Pharmacie, v. Buchner. 2. R. Band XLIX.

Ueber anästatische Wirkung des Chloroforms, von L. Binswanger. S. 26—32.
Pharmaceutische Würdigung der Borsäure etc., von Dems. 33—42. u. 150—214.
Ueber die Trinkwässer von Athen, von Landerer. 153—159.
Geschichte des pharmac. Instituts an der Universität München, von A. Buchner. 289—304.
Sechszehnter Jahresber. d. Vereins studirender Pharmaceuten z. München. 304—317.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld in Leipzig.

Pharmaceutisches Central Blatt.

25. October 1848. № 48.

Redaction: *Dr. W. Knop.*

Chemie.

Ueber Eisencyanüre des Strychnins und Brucins, v. Dietr. Brandis.

Strychnineisencyanür, 2 (C_{44} H_{24} N_2 O_4 + H Cy) + Fe Cy + 8 HO (über Chlorcalcium getrocknet), erhält man beim Fällen von ganz neutralen Strychninsalzen mit Kaliumeisencyanür. Beim Vermischen der kalt gesättigten Lösungen beider Salze fällt das Strychnin-Eisencyanür sogleich in farblosen Krystallnadeln nieder, die bei der Anwendung verdünnterer Lösungen eine bedeutende Länge erreichen können.

Die Krystalle dieser Verbindung stellen rechtwinklige vierseitige, mit gegen die Kanten gerichteten Flächen zugespitzte Prismen von hellgelber Farbe dar. In kaltem Wasser sind sie schwer, in kaltem Alkohol besser, in den erwärmten Flüssigkeiten bedeutend leichter löslich. Sie sind sehr hygroskopisch. Sie zersetzen sich bei 100° unter Entwickelung von Blausäure. In der Nähe von 100° und vor der Zersetzung entweichen 6 Aeq. oder 6,12 p. c. (gefunden 6,61 p. c.) Wasser. Werden die Krystalle für sich erhitzt, so nehmen sie erst eine dunkler gelbe Farbe an, die bei anfangender Zersetzung ins Grünliche sticht, dann folgt starke Blausäureentwickelung, und endlich die gewöhnlichen Erscheinungen bei der Zersetzung von Strychninverbindungen. Wird das Salz in heissem Wasser gelöst.

oder seine kalt gesättigte Lösung bis zum Sieden erhitzt, so nehmen die Lösungen unter Abscheidung von Strychninkrystallen eine dunkelgelbe Farbe an, und es krystallisirt die im Folgenden beschriebene Verbindung heraus. Unter gewissen Umständen scheint aber diese Umwandlung auch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen zu können.

Uebrigens stimmt das Verhalten dieses Salzes zu den Lösungen der Eisen-, Blei- und Kupfersalze ganz mit dem des Kaliumeisencyanürs überein. Analyse des über Chlorcalcium getrockneten Strychnineisencyanürs:

C	64,35	64,35	64,41	94	64,42
H	6,60	6,37	6,66	58	6,60
N	—	—	—	7	—
O	—	—	—	16	—
Fe	3,42	3,30	—	1	3,20

Strychnineisencyanid, 3 (C_{44} H_{24} N_2 O_4 + HCy) + Fe_2 Cy_3 + 12 HO (über Chlorcalcium getrocknet), bildet sich bei der Zersetzung des vorigen Salzes in der Siedehitze und beim Fällen neutraler Strychninsalze (d. salpeters. oder schwefelsauren Strychnins) mit Kaliumeisencyanid.

Schön goldgelbe, stark glänzende Krystalle, die denen des vorigen Salzes sehr ähnlich sind, auch die Feuchtigkeit stark anziehen. Das Salz erleidet beim Erhitzen nach Verlust von 8 Aeq. Wasser bei 136° eine Zersetzung, die sich zuerst nur durch eine grünliche Färbung, bald aber auch durch Blausäureentwickelung zu erkennen giebt. Bei 180—200° ist es ganz schwarz, die Krystalle zeigen aber noch glänzende Flächen. Ueber 200° beginnt die vollständige Zersetzung mit den gewöhnlichen Erscheinungen. Wird die wässrige Lösung längere Zeit gekocht, so findet eine theilweise Zersetzung statt. Es entwickelt sich Blausäure, während Eisenoxyd und freies Strychnin niederfallen.

Mit Eisenoxydulsalzen giebt die Lösung dieser Verbindung Berlinerblau, dagegen scheint sie sich gegen Oxydsalze anders zu verhalten wie Kaliumeisencyanid. Sie giebt nämlich mit denselben sogleich eine klare tiefblaue Lösung, aus der sich nach einiger Zeit Flocken von Berlinerblau absetzen. Durch Kali und Ammoniak werden die Lösungen dieses Salzes zersetzt, das Strychnin krystallisirt in langen Nadeln heraus, in der Lösung sind die entsprechenden Kalium- oder Ammoniumverbindungen. Wird Berlinerblau mit Strychnin gekocht, so erhält man nicht die Cyanürverbindung, sondern das Strychnineisencyanid, was sich durch die schon vorhin erwähnte Zersetzung der Cyanürverbindung beim Kochen mit Wasser erklären lässt.

Ueber Schwefelsäure verliert das mittels Chlorcalcium getrocknete Salz unter der Luftpumpe von seinen 12 At. Wasser 3 At., bei 100° verliert es noch 6 At. und bei 136° 8 At. Wasser, entsprechend in derselben Reihenfolge

gefunden	1,97 u. 1,67	4,12 u. 3,59	5,15 u. 4,41 p. c.
berechnet	1,96	3,93	5,24

Analyse des über Chlorcalcium getrockneten Strychnineisencyanids:

C	63,18	63,27	144	63,24
H	6,06	6,71	87	6,35
N	—	—	12	—
O	—	—	24	—
Fe	4,11	—	2	4,10.

Eine Verbindung, $C_{44} H_{24} N_2 O_4$, 2 H Cy + 2 Fe Cy + 5 HO (über Chlorcalcium oder Schwefelsäure getrocknet), erhält man, wenn man eine Alkohollösung von Strychnin mit der von Eisenblausäure ebenfalls in Alkohol bis zur sauren Reaction versetzt. Sie fällt als weisser, nicht krystallinischer, sehr hygroskopischer Niederschlag, der sich ohne Zersetzung abfiltriren und bei gewöhnlicher Temperatur trocknen lässt. Er reagirt stark sauer, wiewohl er in Wasser und Weingeist fast unlöslich ist. Im trocknen Zustande aufbewahrt, erleidet er keine Veränderung, fängt aber in Berührung mit Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur an, sich zu zersetzen. Durch Wärme wird dies bedeutend beschleunigt. Es wird unter Blausäureentwickelung die ganze Flüssigkeit mit einem blauen Niederschlage erfüllt, und nach dem Abfiltriren scheiden sich aus der erkaltenden Flüssigkeit Nadeln von Strychnineisencyanid aus. Durch Säuren wird diese Verbindung unter Bildung von Berlinerblau zersetzt, jedoch verhältnissmässig langsam, selbst in der Wärme. Unter 100° verliert sie 2 Aeq. oder 3,22 p. c. (gef. 3,08 p. c.) Wasser; bei 100° entweicht viel Blausäure.

Blieb dagegen bei der Darstellung dieser Verbindung durch Vermischen von Strychnin- und Eisenblausäurelösung das Strychnin überschüssig, so löst sich der an einer Stelle etwa gebildete Niederschlag durch Umschütteln sogleich wieder auf und aus der farblosen Lösung setzen sich Krystalle von Strychnineisencyanür ab, die sich aber bald in die Cyanidverbindung umwandeln.

Hinsichtlich seiner sauren Reaction und der Eigenschaft, Alkalien neutralisiren zu können, kann dieser Körper vielleicht als eine der Ferrocyanwasserstoffsäure ähnliche Verbindung betrachtet werden = Str H Cy + 2 Fe Cy + H Cy. Es gelang indessen nicht, Verbindungen, in welchen das zweite Wasserstoffäquivalent durch ein Metall vertreten wäre, darzustellen. Wenn man diesen sauren Körper z. B. mit schwacher Kalilauge bis zur Neutralisation übergiesst, so verwandelt er sich in eine ebenfalls weisse, aber lockere und flockige Masse, welche unter dem Mikroskope keine Spur von Krystallisation zeigt. Auf ein Filtrum gebracht, nimmt dieselbe bei Zutritt der Luft bald eine immer zunehmende bläuliche Färbung an. Wenn man diesen Niederschlag dann mit Alkohol behandelt, so zeigt er sich unter dem Mikroskope als ein Gemenge von farblosen Krystallnadeln und amorphen blauen Massen. Die Krystalle stimmen ganz in ihrem Ansehen und Verhalten mit dem Strychnineisencyanür über-

ein. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird durch Alkohol Kaliumeisencyanür gefällt und aus der zurückbleibenden Lösung setzen sich beim Abdampfen Krystalle von Strychnineisencyanid, mit freiem Strychnin gemengt, ab. Lässt man Kalilauge in der Wärme einwirken, so geht das Ganze weit rascher, man erhält aber dieselben Producte. Die Zersetzung des Eisencyanürs würde dann hier, wie in so vielen Fällen, die Bildung der blauen amorphen Massen veranlassen. Ebenso wenig konnte eine entsprechende Verbindung mit 2 At. Strychnin erhalten werden; in einer alkoholischen Strychninlösung verwandelt sich die Säure bald in ein Aggregat von Strychnineisencyanürkrystallen, die aber rasch, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, in die goldgelbe Cyanidverbindung übergehen. Ausserdem scheidet sich aber noch eine blaue, amorphe Substanz ab. Die obige Formel ist nach den Resultaten zweier Analysen von Substanz verschiedener Bereitung aufgestellt, welche nicht wohl eine andere Anzahl von Wasseräquivalenten zulassen; sie macht in ihrer Form von der allgemeinen Regel, dass Eisendoppelcyanüre 3 Aeq. Cyan auf 1 Aeq. Eisen enthalten, eine Ausnahme. Analyse der I. über Chlorcalcium, II. über Schwefelsäure getrockneten Substanz:

	I.	II.		
C	56,21	56,33	52	56,25
H	5,94	5,87	31	5,57
N	—	—	6	—
O	—	—	9	—
Fe	9,82	10,14	2	10,09.

Brucineisencyanür, 2 (C_{46} H_{26} N_2 O_8 + H Cy) + Fe Cy + 2 HO (über Chlorcalcium getrocknet), erhält man ebenso wie die entsprechende Strychninverbindung.

Es bildet Nadeln von lebhaftem Glanze, zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, indem sich sogleich ein blauer Niederschlag abscheidet, ohne dass sich dabei eine Cyanidverbindung zu bilden scheint.

Brucineisencyanid ist von dunkelgelber Farbe, scheint sich nicht so leicht wie die vorige Verbindung, aber leichter als die entsprechende Strychninverbindung zu zersetzen.

Es bildet sich endlich auch beim Brucin eine solche Verbindung, wie die zuletzt beschriebene Strychninverbindung, als amorpher, weisser, sauer reagirender Niederschlag, sobald man zur Brucinlösung so viel Eisenblausäurelösung hinzusetzt, dass saure Reaction eintritt.

Hinsichtlich des Wassergehaltes der untersuchten Verbindungen bemerkt der Verf. noch Folgendes: Betrachtet man bei den drei Strychninverbindungen die Anzahl der bei Anfang der Zersetzung, also vor der Blausäureentwickelung, noch vorhandenen Wasseräquivalente, so zeigt sich, dass, wenn man die Verbindungen als blausaure Salze ansieht, stets 1 Aeq. Wasser übrig bleibt.

Bei 100° : (2 Str H Cy + FeO H Cy) + HO
- 136° : (3 Str H Cy + Fe_2 O_3 3 H Cy) + HO
- 100° : (Str H Cy + 2 FeO H Cy) + HO.

Bei den untersuchten Brucinsalzen findet sich dies Verhältniss, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet sind. Das Resultat dieser Untersuchungen ist demnach einerseits, wenn man vom Wassergehalte absieht, eine Bestätigung der Analogie zwischen Strychnin und Brucin und den Alkalien, andererseits aber der Nachweis von Verbindungen, die mit allen früher bekannten im Widerspruche stehen.

Was die übrigen organischen Basen betrifft, so scheinen hier grosse Verschiedenheiten hinsichtlich ihrer Cyanverbindungen vorhanden zu sein. Wenigstens gilt dies für die des Chinins und Cinchonins, für welche Dollfus, auf Grund seiner Analysen, Formeln aufgestellt hat, die weder mit den entsprechenden Kalimverbindungen, noch mit dem vom Verf. beschriebenen sauren Körper im Einklange stehen. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI. S.* 257—269.)

Ueber die Producte der trocknen Destillation thierischer Materien, von Thom. Anderson.

Anderson hat eine Untersuchung über die Zersetzungsproducte der fettfreien thierischen Materie (Knochenleim) angestellt. Die vorliegende Abhandlung enthält den ersten Theil der Untersuchung, welcher die flüchtigeren Basen, die sich darin finden, behandelt, deren der Verf. bis jetzt zwei daraus abscheiden konnte. Die eine derselben ist das von demselben schon früher (s. Centralbl. 1846. S. 897) im Steinkohlentheer entdeckte Picolin. Die zweite ist eine neue Base, die sich durch ihre Flüchtigkeit auszeichnet, einige Eigenschaften mit dem Ammoniak gemein hat und vom Verf. Petinin benannt wird.

Zu den Untersuchungen des Verf. hat das Oel gedient, das im Grossen bei der Bereitung des schwarzen Elfenbeins gewonnen wird. Solches Oel scheint von dem echten *Oleum cornu cervi* nicht verschieden zu sein, es ist wie dieses ein Gemenge der Zersetzungsproducte der Knochenleimgewebe, denn die Knochen werden vor der Destillation mit grossen Mengen Wasser gekocht, wobei sie neben Leim auch das Fett verlieren, dessen Zersetzungsproducte sich somit auch nicht wesentlich in diesem Oele finden können. Die Knochen werden dann getrocknet und in eiserne Cylinder gepackt, welche man nach und nach bis zum Rothglühen erhitzt. Man trennt alsdann das ölige Destillat von dem wässrigen, destillirt es meist noch einmal und bringt es als Knochenöl (*Bone-oil*) in den Handel.

Solches käufliches Knochenöl hatte eine dunkelbraune, fast schwarze Farbe mit grünlichem Schiller, war in Massen ganz undurchsichtig, in dünnen Schichten das Licht mit brauner Farbe durchlassend. Sein spec. Gew. ist ungefähr 0,970. Es hat einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch, der den des immer, aber oft in nur geringer Menge vorhandenen Ammoniaks mehr oder weniger verdeckt. Ein mit Salzsäure befeuchteter Holzspahn wird schnell

roth, wenn man denselben in die Oeffnung einer damit versehenen Flasche hält, eine Reaction des Pyrrols nach Runge.

Säuren nehmen, wenn man sie mit diesem Oele schüttelt, eine braune Farbe an, und ziehen die darin enthaltenen Basen aus. Bei Anwendung einer grossen Menge concentrirter Säure nimmt diese aber auch noch ein nicht basisches Oel auf, welches nach längerer Zeit, rascher beim Erwärmen, orangegelbe Flocken einer harzigen Substanz absetzt, die am Luftzutritte dunkelbraun werden. Dieses Verhalten zeigt sich sowohl bei der Behandlung mit Mineralsäuren, als mit den stärkeren Pflanzensäuren.

Alkalien nehmen ein saures Oel und eine grosse Menge Blausäure aus dem Knochenöle auf.

Um die Producte, welche in dem käuflichen Oele enthalten sind, besser trennen zu können, hat der Verf. das Oel aus eisernen Retorten in Quantitäten von 15 Pfund fractionirend destillirt. Zuerst geht ein wässriges, mit Ammoniak beladenes Destillat über, das eine geringe Menge der flüchtigsten Basen enthält. Zugleich destillirt ein hellgelbes Oel, das später noch ohne Wasser übergeht. So schreitet die Destillation gleichmässig fort, bis ungefähr zwei Fünftel abdestillirt sind; zu dieser Zeit muss man die Temperatur merklich steigern, wenn die Destillation gleichmässig fortgehen soll; das Destillat erscheint nun dicker und von mehr öligem Ansehen, und wurde für ich gesammelt, während man nun bis zum Dunkelrothglühen der Retorte fortdestillirte. Die letzten Reste des Oels waren bei diesem Verfahren noch weiter zersetzt, denn es blieb ein kohliger Rückstand in der Retorte, und das Destillat enthielt wieder Wasser und viel kohlensaures Ammoniak. Auch ging das Oel mit immer dunklerer Farbe und dicker über. Die letzten Antheile des übergehenden Oeles zeigen oft einen merkwürdigen Dichroismus, indem sie in durchfallendem Lichte rothbraun, in auffallendem undurchsichtig grün erscheinen; doch verschwindet diese Erscheinung sehr bald, da das Oel schon nach einigen Tagen sehr stark gefärbt erscheint.

Beide Fractionen des Destillates, die flüchtigere und weniger flüchtige, enthalten verschiedene basische Körper, aber in nur geringer Menge. Man erhielt aus dem flüchtigeren Theile von 300 Pfunden Knochenöl noch nicht zwei Pfunde des Gemenges von den Basen. Der weniger flüchtige Theil des Oels lieferte eine grössere Menge, die man zu 3—4 p. c. des Oels schätzen kann.

Darstellung der basischen Körper aus dem flüchtigeren Destillate des Knochenöls. Das Oel wurde im Verlaufe einer Woche mit Schwefelsäure, die mit 10 Theilen Wasser verdünnt war, oft geschüttelt. Die wässrige Flüssigkeit wurde nach Zusatz von Wasser abgehoben und das Verfahren wiederholt, bis die Säure nichts von basischen Körpern mehr auszog. In dieser sauren Lösung fand sich neben den Basen und Pyrrol noch ein nicht basisches Oel aufgelöst. Dieses Gemisch wurde nun nach Hinzufügung von noch einer gewissen Menge Schwefelsäure destillirt. Bei dieser Destillation schied sich nun das schon oben erwähnte Harz aus, welches sich

aus dem nicht basischen Oele bildet, es ging eine geringe Menge Oel mit dem Wasser über, welches auch noch Pyrrol enthielt und den Geruch des Wassers in einem Gasbehälter hatte. (Dieser Geruch war so auffallend ähnlich, dass der Verf. zum Vergleich ein Quantum solchen Wassers auch mit Schwefelsäure destillirte und auf Pyrrol prüfte, das sich auch darin fand.)

Der Rückstand in der Retorte wurde nun in offenen Porcellangefässen unter öfterer Erneuerung des Wassers eingekocht, um den Rest des Pyrrols auszutreiben, worauf man denselben filtrirte, um die ausgeschiedene Harzmasse abzusondern, die ihm eine dunkelbraune Farbe ertheilt. Man übersättigt nun die Säure mit einer Base und destillirt. Sobald die Säure mit dem Alkali gesättigt ist, scheidet sich an der Oberfläche ein Oel aus, während zugleich ein stechender Geruch, in welchem man Ammoniak erkennt, und ein eigenthümlicher anderer, wie der von faulenden Krebsen, erscheint.

Bei der Destillation dieser Flüssigkeit gehen mit dem zuerst erscheinenden Wasser basische Körper über, welche sich Anfangs in der bereits verdichteten Flüssigheit auflösen. Wenn diese nicht mehr reichlich übergehen, wechselt man die Vorlage, man erhält dann noch eine kleine Menge eines Oels. das schwerer ist als Wasser. In der Retorte schwimmt nun auf dem Wasser noch eine Oelschicht, deren Quantität, je nach der Destillation des rohen Oels, sehr verschieden ausfällt; man erhält desto mehr davon, je später man bei jener Destillation die Vorlage wechselte. In diesem Oele sind einige der Basen enthalten, die dem schwerer flüchtigen Theile des Knochenöls angehören, und werden erst mit diesem in einer späteren Abhandlung beschrieben werden.

Zu dem Producte dieser Destillation setzte man nun Kali hinzu, wodurch sich der grösste Theil des Oels ausschied. Der Rest konnte leicht durch Destillation der alkalischen Flüssigkeit gewonnen werden, und wurde für sich aufbewahrt. Das Product dieser Behandlung war sehr complex und enthielt ausser Ammoniak gewiss noch 4 bis 5 verschiedene Körper, zu deren Trennung kein besseres Mittel als das der fractionirten Destillation ausfindig gemacht werden konnte. Bei 160° F. fing ein klares Oel an überzugehen, von dem man, bis das Thermometer auf 212° F. gestiegen war, nur wenig erhielt. So fuhr man fort, die Destillate, jedesmal wenn das Thermometer um 10° gestiegen war, zu sondern. Zwischen 240 u. 250° F. destillirte eine grosse Menge über. Dann stieg das Thermometer wiederum schnell, worauf zwischen 270 u. 280° F. wieder eine grosse Menge überdestillirte. Von hier an stieg der Siedepunct langsamer, und gegen 305° F. zeigten sich die übergegangenen Producte schon verändert. Alle bei niedrigeren Temperaturen übergegangenen Oele lösten sich nämlich sogleich in Wasser, während dieses auf demselben schwamm und sich nur in einer sehr grossen Menge von Wasser löste. Man setzte nun die Destillation rascher fort, bis das Thermometer ungefähr 355° F. erreicht hatte, zu welcher Zeit ein Tropfen des Destillates, wenn man denselben in eine Chlorkalklösung

fallen liess, sogleich die Reaction des Anilins gab. Alles nun noch Uebergehende wurde zusammengenommen; es war der Hauptsache nach Anilin.

Die einzelnen Producte wurden nun durch Rectification gereinigt. Bis jetzt hat der Verf. erst das flüchtigste und das bei 270° F. siedende Oel untersucht. Das erstere erhält von πετεινὸς (flüchtig) den Namen **Petinin**, weil es unter allen bis jetzt bekannten Basen die flüchtigste ist. Das zweite ist die schon früher vom Verf. beschriebene und Picolin benannte Base.

Petinin, $C_8 H_{10} N$, ist in dem flüchtigsten Antheile des Oels, mit viel Ammoniak gemengt, enthalten, von welchem man es durch fractionirte Destillation befreit. Es macht in dem Knochenöle einen nur sehr geringen Theil aus.

Eigenschaften. Das Petinin ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit, so dünnflüssig wie Aether und stark lichtbrechend. Es hat, wie Ammoniak, einen scharfen stechenden Geruch, der in verdünntem Zustande dem der faulen Aepfel ähnlich ist. Der Geschmack ist stechend, heiss. Es siedet bei ungefähr 79° C. (175° F.); genauer konnte der Siedepunct, wegen Mangel an Material, nicht bestimmt werden. Es ist eine starke Base, die rothes Lackmus sogleich bläut, in Salzsäuredampf starken Rauch erzeugt, und sich mit conc. Säuren unter Entwickelung von grosser Wärme verbindet. Es löst sich in jedem Verhältnisse in Wasser, Weingeist, Aether u. verdünnter Kalilauge, nicht in conc. Kalilauge. Mit Platin und Quecksilberchlorid giebt es in Wasser lösliche Doppelsalze. Mit Goldchlorid giebt es einen unkrystallinischen gelben Niederschlag, der sich beim Kochen der Flüssigkeit nicht löst. Es fällt das Eisenoxyd aus seinen Salzlösungen. Ebenso verhält es sich zu Kupferoxydsalzen, doch löst es (wie Ammoniak) das gefällte Oxyd zu einer blauen Flüssigkeit auf. Diese Eigenschaften weichen von denen sämmtlicher von Unverdorben beschriebenen Basen ab, es kann auch nicht, wie diese beweisen, in dem von Unverdorben mit dem Namen Odorin belegten Gemenge vorhanden sein, da dieses nach seiner Angabe erst bei 100° zu sieden anfängt. Auch ist leicht einzusehen, aus welchem Grunde Unverdorben diese Base nicht erhielt, denn er sättigte die Säure, mittels welcher er die Basen ausgezogen hatte, nur so weit mit Kali, dass nur die öligen Basen, nicht das Ammoniak, frei wurde. Da nun das Petinin unter allen Basen, das Ammoniak ausgenommen, die stärkste ist, so hat er, um dieselben ammoniakfrei zu erhalten, zu wenig Alkali hinzugefügt, weshalb das Petininsalz neben Ammoniaksalz in der Flüssigkeit unzersetzt zurückblieb.

Zusammensetzung des Petinins. Zur Analyse wurde das Petinin über Kali getrocknet und rectificirt. Der Stickstoff ist aus dem Verluste bestimmt, indem aus der Analogie mit anderen flüchtigen Basen die Abwesenheit des Sauerstoffs präsumirt wurde. Sein Atomgewicht wurde nach dem Platinchloriddoppelsalze bestimmt. Dieses enthielt:

	I.	II.	III.	Mittel.	Berechnet.
Platin	35,34	35,54	35,51 p. c.	35,46	—
Ber. Atomg.	910,3	891,2	898,5	- 898,5	900,0.

Analyse:

C	66,66	8	=	600,0	66,66
H	13,97	10	=	125,0	13,88
N	19,37	1	=	175,0	19,44
	100,00			900,0	100,00

Wennschon aus dieser Zusammensetzung noch nicht auf die Art der Bildung bei der Zersetzung des Leims geschlossen werden kann, so wird es doch sehr wahrscheinlich, dass die Elemente dazu der Buttersäurereihe angehören. Wenn man sich erinnert, dass Kolbe kürzlich durch galvanische Zersetzung der Baldriansäure einen Kohlenwasserstoff C_8 H_9 erhielt, so scheint es im Voraus bestimmbar zu sein, dass dieser Kohlenwasserstoff, wenn man ihn ebenso wie Benzin zur Umwandlung in Anilin behandelt, das Petinin oder wenigstens eine damit isomere Base liefern werde, wie der nachstehende Vergleich darthut.

Benzin	C_{12} H_6	Kolbe's Kohlenwasserstoff	C_8 H_9
Nitrobenzid	C_{12} H_5 (NO_4)	müsste geben	C_8 H_8 (N_4O)
Anilin	C_{12} H_7 N	und Petinin	C_8 H_{10} N.

Petininsalze. Sie sind sehr leicht krystallisirbar, beständig, in Wasser löslich, an der Luft unveränderlich, und die mit flüchtigen Säuren unzersetzt sublimirbar.

Schwefelsaures Petinin erhält man durch Neutralisiren des Petinins mit Schwefelsäure und Abdampfen (wobei sich Petinin verflüchtigt) bis zum Syrup, worauf die Masse krystallinisch blättrig erstarrt. Diese Krystalle reagiren stark sauer, sind sehr leicht in Wasser löslich und etwas Feuchtigkeit anziehend.

Salpetersaures Petinin. Die Lösung des Petinins in Salpetersäure zur Trockne verdunstet, hinterlässt einen Rückstand, der bei der Sublimation feine wollige Krystalle absetzt.

Salzsaures Petinin bildet sich aus Salzsäure und trocknem Petinin unter starkem Erhitzen, es bildet nach der Sublimation feine nadelförmige Krystalle.

Salzsaures Petinin-Platinchlorid, C_8 H_{10} N, H Cl + Pt Cl_2, bildet sich bei Zusatz von Platinchlorid zu Lösungen von Petinin in Salzsäure, bleibt in verdünnten Flüssigkeiten gelöst, fällt aus concentrirten als blassgelber Niederschlag, den man durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigt. Beim Abkühlen heisser gesättigter Lösungen fällt es in goldgelben Schuppen wie Bleiiodid nieder. Die Löslichkeit in kaltem Wasser ist ziemlich, in heissem Wasser sehr gross, beim Kochen seiner Lösungen wird es nicht zersetzt. Analyse:

C	16,93	8	—	600,0	17,26
H	4,17	11	—	137,5	3,96
N	—	1	—	175,0	5,04
Cl	—	3	—	1330,4	38,29
Pt	35,46	1	—	1232,0	35,45
				3474,9	100,00.

Salzsaures Petinin - Quecksilberchlorid. Eine Petininlösung in Wasser, zu welcher man Quecksilberchlorid hinzufügt, lässt einen weissen Niederschlag fallen, der sich in einer grossen Menge heissen Wassers auflöst und beim Erkalten krystallisirt. In Weingeist löst er sich viel leichter, und eine solche Lösung liefert beim Erkalten schön silberglänzende Blätter. Es zersetzt sich beim Kochen seiner Lösung in Wasser, indem Petinin entweicht und ein weisses Pulver niederfällt. Es löst sich in der Kälte leicht in verdünnter Salzsäure, wahrscheinlich unter Bildung eines anderen Doppelsalzes.

Zersetzungsproducte des Petinins. Concentrirte Salpetersäure löst das Petinin kalt, ohne Zersetzungserscheinungen auf, siedend entwichen salpetrige Dämpfe, doch wird nur eine geringe Menge des Petinins zerstört. Chlorkalklösung greift es sogleich an, es entwickelt sich dabei ein sehr stechender Geruch, doch bleibt die Flüssigkeit farblos. Tröpfelt man Bromwasser auf Petinin, so setzt sich in der Flüssigkeit ein Oel, das schwerer ist als Wasser, ab, während bromwasserstoffsaures Petinin in der Lösung bleibt. Dieses Oel ist, der Analogie anderer flüchtiger Basen nach zu schliessen:

Tribrompetinin, $C_8\ H_7\ Br_3\ N$. Es wurde nicht weiter untersucht.

Picolin, $C_{12} H_7 N$. Die zwischen 132 u. 138° C. (270—280° F.) siedenden Theile der flüchtigeren Producte wurden rectificirt, die zuerst und zuletzt übergehenden Partien verworfen, und so eine klare Flüssigkeit von allen Eigenschaften des Picolins erhalten. Sie war in Wasser leicht löslich, gab mit Goldchlorid einen gelben Niederschlag, der sich in heissem Wasser in nadelförmigen Krystallen absetzte, und bei der Analyse dieselben Resultate, welche früher erhalten wurden:

C	77,21	77,41	12	—	900,0	77,29
H	7,86	7,53	7	—	87,5	7,43
N	14,93	15,06	1	—	175,0	15,28
	100,00	100,00			1162,5	100,00.

Auch hinterliess die Platinchloridverbindung 32,88 p. c. Platin (32,94 berechnet).

Diesen Resultaten zufolge ist denn das Odorin von Unverdorben ein Gemenge von Picolin mit mindestens noch einer Base, deren Eigenschaften in der Folge weiter untersucht werden sollen. Das Picolin findet sich in beträchtlicher Menge im Knochenöl und kann daraus leichter als aus Steinkohlenöl dargestellt werden. Man

erhielt auf 100 Pfund Knochenöl mehr davon als aus 100 Gallons Steinkohlentheernaphtha.

Dass Anilin gleichfalls einen Bestandtheil des Knochenöls ausmacht, ist bereits erwähnt. (*Phil. Mag. Journ. of Sc.* 3. *Ser. Vol.* 33. *p.* 174—186.)

Analysen von kalkigem Seesand, Feldspath u. Korallenmoos der Küsten von Devonshire, v. Thornt. J. Herapath.

Der kalkige Seesand wird von den Bewohnern der Devonshire- u. Cornish'schen Küsten sehr allgemein als Dünger angewandt. Es werden von jenen Küsten jährlich mehrere Tausend Tonnen dieses Sandes in das Innere des Landes geführt, und zwar sammelt man diesen Sand unmittelbar nach der Fluth, wenn derselbe noch mit Meerwasser durchdrungen ist, dessen Salzgehalt demnach einen wesentlichen Bestandtheil dieses Düngers liefern muss. Vorzüglich eignet sich dieser Sand für schweren Lehmboden, der dadurch lockerer wird. Der Sand, von dem die nachstehende Analyse gemacht ist, wurde bei Barracaine gesammelt. Er enthielt:

Wasser	0,500
Chlornatrium, schwefels. Natron, - Talkerde, - Kali	0.300
Organische Materie	2,420
Kohlensauren Kalk	47,438
Kohlensaure Talkerde	0,097
Schwefelsauren Kalk	Spur
Phosphorsauren Kalk	0,025
Eisenoxyd, Thonerde	0,460
Sand, Kieselerde m. Resten v. schiefrigen u. granitischen Gesteinen	48,760
	100,000.

Dieser Sand gab beim Glühen mit Natronkalk eine 0,224 p. c. Stickstoff entsprechende Menge Ammoniak.

Feldspath. Der Kaligehalt dieses Sandes stammt von den eingemengten Feldspathpartikeln her, der bei der Benutzung dieses Sandes als Dünger nicht unwichtig sein muss. Eine reine Probe des Feldspathes von demselben Orte enthielt der Analyse zufolge:

Kieselsäure	64,109
Thonerde	19,013
Kalk	0,500
Talkerde, Eisenoxyd	Spur
Kali	16,277
	99,899.

Bei Behandlung von 500 Grm. dieses Feldspathes mit siedender Salzsäure wurde eine merkliche Menge Phosphorsäure ausgezogen.

Korallenmoos (*Corallines*). Einige Proben, die an derselben Küste bei Budleigh Salterton aufgenommen wurden, bestanden in 100 Theilen aus:

Löslichen Salzen	Spuren
Organischer Materie	9,040
Kohlensaurem Kalk	84,257
Kohlensaurer Talkerde	1,373
Schwefelsaurem Kalk	Spuren
Phosphorsaurem Kalk	0,100
Eisenoxyd	0,820
Kieselerde und Sand	2,400
Fluorcalcium	Spuren
Wasser und Verlust	2,010
	100,000.

Dieses Korallenmoos macht einen der Hauptbestandtheile von Barker's patentirtem submarinischen Dünger aus. (*Chem. Gaz.* 1848. p. 342—344.)

Ueber die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Nitryle, von Cahours.

Bekanntlich oxydirt sich der Wasserstoff des Ammoniaks, wenn Ammoniaksalze der Sauerstoffsäuren mit 4 At. Sauerstoff vorsichtig destillirt werden, unter Bildung eines Körpers, welcher den ganzen Kohlenstoff und Wasserstoff der wasserfreien Säure, nebst dem Stickstoff des Ammoniaks enthält. In neuerer Zeit sind durch die Untersuchungen von Fehling, Kolbe, Dumas, Malaguti u. Leblanc eine Reihe hierher gehöriger Körper bekannt geworden, die unter der Benennung der Nitryle zusammengefasst werden. Sie können unter Aufnahme von 4 Aeq. Wasser die ihnen zugehörigen Ammoniaksalze, unter Aufnahme von 2 Aeq. Wasser Amide wiedererzeugen.

Cahours hat durch Behandlung der Nitryle mit Schwefelwasserstoff verschiedene Verbindungen dargestellt, welche den Ammoniaksalzen und Amiden jener Nitryle entsprechen und statt des Sauerstoffs Schwefel enthalten.

Schwefelbenzamid, C_{14} H_7 $N S_2$. Leitet man in eine Auflösung von Benzonitryl in Weingeist, unter Zusatz einer geringen Menge von Ammoniak, Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung, so färbt sich die Lösung sehr bald bräunlichgelb. Concentrirt man die Flüssigkeit nach einigen Stunden durch Einkochen bis auf ¼ und setzt man dann Wasser hinzu, so fällt ein schwefelgelber flockiger Niederschlag, der sich in heissem Wasser löst und sich nach dem Erkalten in nadelförmigen, schwefelgelben, seidenglänzenden Krystallen wieder ausscheidet. Dieser Körper ist ein Benzamid, dessen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist.

Das Schwefelbenzamid erzeugt bei Behandlung mit Quecksilber-

oxyd Wasser, Schwefelquecksilber und Benzonitryl. Kalium zersetzt es, es bildet sich Schwefelkalium und Cyankalium. Analyse:

C	61,22	14	=	84	61,30
H	5,13	7	=	7	5,11
N	10,34	1	=	14	10,22
S	23,51	2	=	32	23,37
	100,020			137	100,00.

Das Benzonitryl kann sich daher ohne Weiteres mit Schwefelwasserstoff verbinden und einen dem Benzamid homologen Körper erzeugen. Der Schwefelwasserstoff giebt hier wie sonst so oft ein Mittel, eine Reihe interessanter Stickstoffverbindungen zu erhalten, die der Verf. in der Folge weiter studiren wird.

Uebersieht man das Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu organischen stickstoffhaltigen Stoffen, so findet man, dass er in einigen Fällen blos den Wasserstoff auf dieselben überträgt, so beim Indig, Alloxan u. a.

In anderen Fällen scheidet sich Schwefel aus, es wird zugleich Wasser eliminirt und der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs gebunden. So verhält es sich bei den Alkaloiden und Amidsäuren, welche man durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf neutrale oder saure Körper, die durch Substitution ein oder mehr Atome Untersalpetersäure aufgenommen haben, erhält. In noch anderen Fällen bildet sich Wasser, es wird ein Theil des Stickstoffs in Form von Schwefelammonium ausgeschieden, und eine schwefelhaltige organische Base gebildet. So entsteht aus dem Aldehydammoniak das Thialdin.

Oder es tritt der ganze Stickstoff in Form von Schwefelammonium aus, indem sich ein schwefelhaltiger neutraler Körper bildet; so wirkt der Schwefelwasserstoff auf die Hydramide.

Endlich verbindet sich der Schwefelwasserstoff unmittelbar mit manchen Körpern, so mit den Nitrylen, indem Schwefelamide erzeugt werden. (*Compt. rend. T. XXVII. p.* 239—241.)

Kleine Mittheilungen.

Darstellung des Schwefelkohlenstoffs, nach Curnedon(?). Man nimmt einen gusseisernen Cylinder von 20 Centim. Durchmesser und 70 Centim. Höhe, in welchem unten ein Rohr von 5 Ctm. innerem Durchmesser und 28 Ctm. Länge eingefügt ist, das mittels eines eingeriebenen Stöpsels von demselben Metalle verschlossen werden kann. Oben hat der Cylinder einen Hals mit einer Oeffnung von 8 Ctm. Durchmesser, in welche eine Röhre von 1 Met. und 8 Ctm. Länge eingesetzt wird, die mit einem Abkühlungsgefässe von Zink in Verbindung steht, in welchem eine zur Aufnahme des Schwefelkohlenstoffs bestimmte Flasche steht, die etwas Wasser enthält.

Der Cylinder wird mit Kohlen gefüllt, und wenn diese schwach rothglühen, werden durch das unten befindliche Rohr eine grosse Menge Schwefelstücken in den Cylinder gebracht, worauf man das Rohr verschliesst, was man dann so oft, als es nöthig ist, wiederholt. Man kann in 6—7 Stunden 6 Liter rohen Schwefelkohlen-

stoff zum Preise von 2 Frc. herstellen, wozu man $2^1/_2$ Kilogrm. Kohlen und 12—15 Kilogrm. Schwefel verbraucht. (*Journ. de Chim. méd.* 3. *Sér. T. IV. p.* 432.)

Vorkommen des Vanadiums in der Eisenfrischschlacke von Staffordshire, nach Isaiah Deck. Der Verf. wurde auf eine englische Frisch-Schlacke (*refinery-slag*) aufmerksam gemacht, die dem Eisen, ohne sonst ersichtliche besondere Eigenschaften zu haben, eine ausgezeichnete Dehnbarkeit ertheilt. Derselbe bemerkt, dass in dieser Schlacke unter Wöhler's Leitung, in dessen Laboratorium er die Untersuchungen anstellte, eine grosse Menge Vanadium, das als ein Silicat der Vanadinsäure neben geringen Mengen Molybdän, Chrom, Phosphorsäure und Silicaten darin enthalten ist, gefunden wurde. Das Vanadium ist in diesen Schlacken in grösserer Menge als in den schwedischen Schlacken, die der Verf. untersuchte, enthalten. Weiteres soll später über diesen Gegenstand mitgetheilt werden. Es scheint, dass eine Beimengung von Vanadium auf die Dehnbarkeit des Eisens von dem günstigsten Einflusse ist. (*Chem. Gaz.* 1848. *p.* 298.)

Mesoxalsaurer Baryt u. Kalk, nach L. Svanberg u. J. Kolmodin. Der mesoxals. Baryt BaO, C_3 O_4 krystallisirt in Blättern und wird bei 90° wasserfrei erhalten, die Säure enthält kein Wasser. Bei 100° zersetzt sich dieses Salz.

Der mesoxals. Kalk CaO, C_3 O_4 2 HO ist viel leichter löslich als das Barytsalz, bildet dünne Tafeln, enthält nach dem Trocknen bei 90° 2 At. Wasser, wovon eins bei 140°, das andere erst bei höherer Temperatur und unter Zersetzung des Salzes entweicht. (*Berz. Jahresber.* 27. *S.* 165.)

Ueber Wolframlegirungen, von Percy. Seitdem man das Wolfram aus seinen Erzen und Verbindungen mit Zinn und anderen Metallen ausgeschieden hat, wurden mancherlei Versuche angestellt, das Metall zu Legirungen zu verwenden, indem man, aus den Eigenschaften dieses Metalls schliessend, erwartete, dass anderen Metallen dadurch eine grössere Härte ertheilt werden könne. Percy hat eine grosse Reihe von Versuchen dieser Art mit Kupfer, Messing, deutschem Silber und vielen anderen Metallen angestellt, ohne dieses Ziel zu erreichen. (*Chem. Gaz.* 1848. *p.* 349.)

Pharmacie.

Gesetzmässige Vorschriften für den Verkauf des Arsens in Frankreich.

In Frankreich soll nach einer Verordnung vom 29. October 1846 das Arsen, mit Ausschluss der medicinischen Anwendung, nicht anders als mit anderen Substanzen vermischt verkauft werden. Zur Festsetzung der Formeln für Arsengemische, welche zur Behandlung der Hausthiere dienen, wurden die Professoren der *Ecole nationale vétérinaire* von Alfort, und zur Bestimmung der Formeln für Arsengemische, die zur Vertilgung von Thieren benutzt werden sollen, welche aufzubewahrenden thierischen Gegenständen, z. B. in wissenschaftlichen Sammlungen, oder überhaupt schädlich sind, die *Ecole de Pharmacie* ernannt. Diese Formeln sind nun bestimmt und an dem unten citirten Orte veröffentlicht. Sie bestehen in Folgenden:

A. Von der *Ecole speciale de Pharmacie* zu Paris festgestellte Formeln:

I. Arsenpaste gegen schädliche Thiere.

Geschmolzene Seife	1000 Grm.
Weizenmehl	1000 -
Gepulverte arsenige Säure	100 -
Kienruss	10 -
Anisöl	1 -

Die Seife wird geschmolzen, worauf die übrigen Substanzen hinzugesetzt werden. Diese Mischung kann für sich allein oder mit Brot oder anderen Lockspeisen für schädliche Thiere verwendet werden.

II. Arsenseife zur Erhaltung von Thierbälgen.

Gepulverte arsenige Säure	320 Grm.
Trocknes kohlens. Kali	120 -
Wasser	320 -
Marseiller Marmorseife	320 -
Gepulverter Kalk	40 -
Camphor	10 -

Das kohlensaure Kali wird in einer flachen Porcellanschale so lange mit der arsenigen Säure gekocht, bis die Säure gelöst ist und keine Kohlensäure mehr entweicht. Darauf wird die vorher fein zertheilte Seife hinzugefügt und die Schale, wenn die Masse gleichartig ist, vom Feuer entfernt. Man setzt dann den Kalk und den mittels Alkohol feingeriebenen Camphor dazu, worauf die Masse noch im Steinmörser durchgearbeitet und in gut verschlossenen Kruken oder Glasgefässen aufbewahrt wird.

B. Von dem Conseil der Professoren an der *Ecole nationale vétérinaire* von Alfort festgesetzte Formeln.

I. Pulver zum Tessier'schen Bade, zum äusserlichen Gebrauche.

Arsenige Säure	2 Grm.
Schwefelsaures Eisenoxydul	20 -
Calcothar	800 -
Gepulverte Enzianwurzel	400 -

Arsenige Säure und schwefelsaures Eisenoxyd sollen erst für sich zerrieben, dann mit einander gemischt und nun die übrigen Bestandtheile hinzugefügt werden. Das Pulver ist in gut verschlossenen Glasgefässen aufzubewahren.

II. Tessier'sches Bad. Gebrauch: äusserlich.

Vom Tessier'chen Pulver No. I.	11 Kilogrm. 600 Grm.
Gemeines Wasser	100 Liter.

Das Pulver wird in einem gusseisernen Kessel mit 100 Liter Wasser bis auf ein Drittel eingekocht, worauf wieder 66 Liter Wasser hinzugesetzt werden. Man lässt noch 8—10 Minuten sieden und verwendet es zum Gebrauche.

III. Tessier'sches Waschwasser.

Tessier'sches Pulver No. I.	1 Kilogrm.
Wasser	10 Liter.

Bereitung ebenso wie bei No. II.

IV. Kaustisches Arsengemisch.

Arsenige Säure	10 Grm.
Zinnober	60 -
Drachenblut	1,2 -

Die Substanzen werden jede für sich zerrieben und gemischt. Durch Vergrösserung des Zusatzes von arseniger Säure wird die Wirkung kaustischer, durch Vermehrung des Zinnobers und Drachenblutes geringer. Das Pulver wird mit Gummiwasser zu einem kaustischen Brei oder einer kaustischen Paste angemacht.

V. *Pommade cathérétique.*

Arsenige Säure	4 Grm.
Zinnober	2
Schmalz	32

Sollen in einem Porcellanmörser genau gemischt werden.

VI. Fowler'sche Flüssigkeit, z. innerlichem Gebrauche.

Arsenige Säure	5 Grm.
Kohlensaures Kali	5
Wasser	500

Die gepulverte arsenige Säure und das gepulverte kohlens. Kali sollen in einem Glasgefässe zum Sieden erhitzt werden, bis Alles gelöst ist. Die filtrirte Flüssigkeit stellt das Präparat dar, dem man zur Zeit des Verabreichens noch von der nach folgender Vorschrift bereiteten Flüssigkeit

Enzianwurzel	4 Grm.
Wasser	250 -

mit einander 20 Minuten lang gekocht, so viel hinzufügt, dass das Präparat einen stark bitteren Geschmack erhält. (*Journ. de Pharm. et de Chim.* 3. *Sér. T. XIV. p.* 205—208.)

Kleine Mittheilungen.

Gebrauch der *Anagyris foetida*, nach Landerer. Die *Anagyris foetida* wird, wie Landerer schon früher einmal mitgetheilt hat, von den Landleuten Griechenlands gesammelt. Man benutzt die Blätter unter dem Namen Agria Sinamiki, d. i. wilde Senna, ihrer drastischen Wirkungen wegen. Landerer bemerkt über diese Pflanze noch, dass sie nach einigen bestätigenden Versuchen ein ausgezeichnetes Cimicifugum liefert. Man bestreicht mit dem Absude der ganzen Pflanze, vorzüglich aber mit dem der frischen Blüthen, die Stellen, wo sich Wanzen aufhalten, und erreicht dadurch, dass diese Thiere verschwinden. (*Buchn. Rep.* 2. *R. Bd. XLIX. S.* 366.)

Mittel gegen Keuchhusten, nach Moyncq. Die gepulverten Blumen der Wiesennarcisse (*narcisse des prés*), in Dosen von 1—2 Grm. täglich zweimal genommen, sollen nach den Erfahrungen von Moyncq, Arzt zu Gand, bei Keuchhusten sehr gute Dienste thun. (*Journ. de Chim. méd.* 3. *Sér. T. IV. p.* 261.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld in Leipzig.



Pharmaceutisches Central-Blatt.

28. October 1848. № 49.

Redaction: Dr. W. Knop.

Chemie.

Ueber die Salze des Chromoxyduls von A. Moberg.

Moberg führt zunächst Beweise an, welche darthun, dass er das Chromchlorür bei der Reduction des Chromchlorids durch Wasserstoff früher als Peligot entdeckt und zugleich die später von Berzelius bestätigte Beobachtung, dass einem solchen Chlorür metallisches Chrom beigemengt ist, gemacht hat. Moberg fand nämlich, dass, wenn rothes, wasserfreies Chromchlorid in trockenem Wasserstoffgase geglüht wird, sich die rothe Farbe in eine weisse verwandelt und Chlorwasserstoffsäure fortgeht; die Zusammensetzung dieses weissen Körpers und seiner Auflösung stand jedoch nicht ganz fest, indem bei dieser Reduction ein Verlust von 24,737 p. c. eintrat, während die Rechnung nur 22,164 p. c. ergab und der Rückstand nach Behandlung mit Wasser aus löslichem Chromchlorür und Chromoxyd bestand. Die Ursache dieses zu grossen Gewichtsverlustes war die zu starke angewandte Hitze, wodurch die Zersetzung zu weit vorgeschritten war. Das bei der Zerlegung erhaltene Chromoxyd ist zum Theil bereits in dem angewandten Chromchlorid enthalten gewesen, zum Theil aus dem metallischen Chrom, welches sich bei der Reduction gebildet hatte, entstanden, zum Theil hat auch vielleicht das Chromchlorür einen Theil Sauerstoff aus der trocknen Luft aufgenommen, durch welche der Wasserstoff aus der Reductionsröhre vertrieben wurde.

Was indessen das Chromchlorür anbetrifft, das in Auflösung untersucht wurde, so war dieses rein, da die davon gemachten Analysen mit dessen Zusammensetzung nach dem vom Verf. ermittelten

Atomgewichte übereinstimmen. Auch sind sie mindestens ebenso genau, wie die Resultate Peligots ausgefallen. Moberg fand 42,903; 43,630; 43,243 und Peligot 42,7; 42,0; 39,4 p. c. Chrom. Die Rechnung nach dem von Moberg ermittelten Atom des Chroms = 335,094 erfordert 43,050 p. c.

Da Peligot angegeben hat, dass Moberg den in Wasser unlöslichen Rückstand, den das erzeugte Chromchlorür hinterlässt, verkannt habe, und die Bildung desselben dem Umstande zuschreibt, dass das von Moberg angewandte Wasserstoffgas nicht frei von Sauerstoff gewesen sein müsse, so bemerkt der Verf. besonders, dass bei allen seinen späteren Versuchen das Wasserstoffgas aus reinem Zink und reiner verdünnter Schwefelsäure dargestellt und durch U-förmige Röhren geleitet wurde, von denen die erste Glasstücken enthielt, die mit essigsaurer Bleioxydlösung benetzt waren, die zweite mit kaustischem Kali, die dritte mit Zinnchlorür, welches in Kalilauge gelöst war; sodann durch eine Flasche mit concentrirter reiner Schwefelsäure; darauf durch eine mit reducirtem Kupfer angefüllte glühende Röhre; endlich durch ein U förmiges Rohr, welches Chlorcalciumstücke und kaustisches Kali enthielt, welche beide durch Asbestücken von einander getrennt waren. Auf diese Weise getrocknet, trat das Gas in das gerade Rohr, welches das Chromchlorid enthielt. Um sicher zu sein, dass bei der Reduction nicht etwas Chromchlorid unzersetzt bleibe, wurde die Hitze höher gesteigert, als zur Reduction nöthig gewesen wäre, da sich der Verf. überzeugt hatte, dass eine Beimischung von Metall der Reinheit der Lösung des Chromchlorürs nichts schade, wenn man den Rückstand von der Lösung selbst trennt.

Man erinnert sich der Verhandlungen von Peligot und Pelouze über die Fähigkeit des Chromchlorürs und einiger anderer Chlorüre, die unlöslichen Modificationen des Chromchlorids löslich zu machen (S. Centralblatt 1845. S. 595 und 603.). Moberg hat die Wirkung des Chromchlorürs auf dergleichen Salze ebenfalls untersucht. Es wurde Chromchlorid im Wasserstoffstrome so weit erhitzt, dass sich kaum ein Punct in das weisse Chlorür verwandelte; als luftfreies Wasser hinzugebracht wurde, löste sich sofort die ganze Menge der Verbindung auf. Die tiefgrüne Lösung wurde unter einer Glocke über Schwefelsäure eingedampft und schoss in nadelförmigen, ästigen Krystallen an, nicht in Körnern, wie Peligot es angiebt. Sie waren von hellgrüner Farbe und leicht zerfliesslich. Da sie von der Mutterlauge nicht zu trennen waren, wurde die ganze Flüssigkeit zur Krystallisation gebracht, in einer bedeckten Schale gewogen, in Wasser gelöst und analysirt, indem das Chromoxyd durch Ammoniak und das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd niedergeschlagen wurde. Das Wasser wurde aus dem Verluste bestimmt:

Man fand:			
Chlor	39,405	6	39,699
Chrom	20,260	2	20,007
Wasser	40,335	12	40,294
	100,000		100,000.

Demnach sind diese Krystalle nur hinsichtlich ihrer Form nicht ihrer Zusammensetzung nach von denen Peligot's verschieden.

In Wasser fast ganz unlösliche Chromoxydsalze, z. B. wasserfreies neutrales schwefelsaures Chromoxyd, sublimirtes Chromchlorid, lösen sich mit Leichtigkeit in Wasser, welches etwas Säure enthält, wenn ein Stückchen Zink hineingebracht wird. Das Zink wird hierbei nur durch die freie Säure afficirt. Demnach scheint die lösende Kraft und die Umsetzung der Atomengruppirung der reducirenden Wirkung jener Stoffe zugeschrieben werden zu müssen, ohne dass es nöthig wäre, eine successive Reduction anzunehmen, wie es von Loewel geschehen ist.

Basisches Chromchlorür. Ammoniak fällt aus den Lösungen des Chromchlorürs einen Niederschlag, der durch Wasser nicht ammoniakfrei zu erhalten ist, weshalb seine Zusammensetzung nicht ermittelt werden konnte. Die Flüssigkeit behält in verschlossenen Gefässen ihre himmelblaue Farbe, an der Luft geht sie in Ammoniumchromchlorid über. Der Niederschlag wird an der Luft grün, löst sich ziemlich leicht in Salzsäure, wobei sich, in verschlossenen Gefässen, Wasserstoff entwickelt.

Die Salze des Chromoxyduls wurden aus dem Chromchlorür dargestellt, indem man dasselbe in luftfreiem Wasser löste, und mit luftfreien Lösungen von Kali- und Natronsalzen fällte. Wo man Niederschläge erhielt, wurden sie bei Ausschluss der Luft getrocknet.

Die Auflösung von Bromkalium giebt mit der des Chromchlorürs keine Fällung; die Farbe der Flüssigkeit wird nur etwas dunkelgrüner. Durch Alkohol wird die durch Quecksilber abgeschlossene Flüssigkeit nicht getrübt. Dieselbe Reaction findet statt beim Jod- und Rhodankalium. — Der Luft ausgesetzt, nehmen die Lösungen eine bräunliche Farbe an; die mit Jodkalium versetzte lässt ein gelbes oder blaugrünes Sediment fallen. Fluorkalium schlägt ein grünliches Pulver nieder, die Flüssigkeit darüber wird fast farblos. Mit Schwefelsäure gelang es auf keine Weise das Chromoxydul zu verbinden. Man versuchte vergeblich, das Chromoxydulhydrat in Schwefelsäure aufzulösen, oder die Lösung durch schwefelsaures Kali, Natron, Zinkoxyd, Magnesia zu fällen, oder die Lösung des Chromchlorürs durch Schwefelsäure zu zersetzen.

Schwefligsaures Chromoxydul. Mit schwefligsaurem Kali vermischt, giebt das Chromchlorür einen ziegelrothen Niederschlag, welcher, bei Ausschluss der Luft gewaschen, in einigen Tagen kastanienbraun und nach und nach von der Oberfläche aus bläulich grün wird. An der Luft erleidet er diese Umwandlung sehr schnell, indem er in basisches schwefligsaures Chromoxyd übergeht.

Phosphorsaures Chromoxydul. Phosphorsaures Natron giebt mit Chromchlorür einen reichlichen, blauen Niederschlag, welcher durch Säuren leicht gelöst und an der Luft schnell grün wird.

Borsaures Chromoxydul. Durch Borax entsteht ein hellblauer Niederschlag. Durch neutrales borsaures Natron entsteht eine

50*

ganz ähnliche Fällung. Diese lösen sich in freien Säuren, und sind in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich.

Kohlensaures Chromoxydul. Der Niederschlag, welcher durch ein kohlensaures Alkali hervorgebracht wird, ist in vielen Beziehungen der kohlensauren Magnesia, dem kohlensauren Zinkoxyd und Eisenoxydul ähnlich. Den noch siedenden Lösungen kohlensaures Kali hinzugesetzt, bildet das Chlorür einen rothen oder rothbraunen Niederschlag, welcher, wenn das Sieden sofort unterbrochen wird, im verschlossenen Gefässe allmälig eine bläulich-grüne Farbe annimmt, während die Flüssigkeit gelb wird und schuppenförmige, braungelbe, glänzende Krystalle absetzt, welche, auf Fliesspapier gelegt, undurchsichtig werden, an der Luft sich grün färben, aber dabei glänzend bleiben. In Wasser werden sie gelb und geben eine gelbe Lösung mit Hinterlassung eines grünlich blauen Rückstandes. Wurde indessen das Chromchlorür der wieder erkalteten Lösung zugesetzt, so schied sich bald ein schweres, gelbes Pulver aus, bald ein blaugrüner flockiger Niederschlag, welcher aus jenem zu entstehen schien; denn wenn das gelbe Pulver durch Wasser zu einer rothen Flüssigkeit gelöst wurde, so vermehrte sich allmälig der flockige Absatz. Wird die gelbe oder braunrothe Flüssigkeit der Luft ausgesetzt, so nimmt sie eine grüne Farbe an, indem sich ein grünlicher Absatz ausscheidet, der sogleich durch einen Zusatz von Alkohol niedergeschlagen wird. Wird die Flüssigkeit in abgeschlossene Gefässe gebracht, so entweicht Kohlensäure, die Flüssigkeit trübt sich und es bildet sich der erste grünliche und flockige Niederschlag; dieser entwickelt Kohlensäure und Wasserstoffgas, wird rothbraun und scheint in Péligot's Chromoxyduloxydhydrat überzugehen. Der aus der kalten Lösung gefällte Niederschlag wird durch Kochen nicht verändert, ausser dass er die Kohlensäure entweichen lässt und sich nun ohne Aufbrausen in Säuren löst. — Zweifach-kohlensaures Kali verhält sich eben so wie das neutrale Salz; nur entweicht eine grössere Menge von Kohlensäure mit heftigem Aufbrausen und wird ein grösserer Theil des kohlensauren Chromoxyduls in Lösung erhalten.

Oxalsaures Chromoxydul wird aus der Lösung vom Chromchlorür, als graulich-blaugrüner Niederschlag, durch oxalsaures Kali gefällt, der in der tief blaugrünen Flüssigkeit grösstentheils löslich zu sein scheint.

Essigsaures Chromoxydul, $Cr\,O, C_4\,H_3\,O_3 + HO$, ist bereits von Péligot dargestellt und untersucht. Es wurde durch Vermischen einer warmen Lösung von essigsaurem Natron mit Chromchlorürlösung dargestellt. Die Flüssigkeit erschien anfangs roth; beim Erkalten setzten sich rothe, glänzende, durchsichtige Krystalle ab, welche schiefe rhombische Prismen bildeten. Feucht werden die Krystalle an der Luft sehr schnell, im getrockneten Zustande langsamer in ein grünes, in Wasser lösliches Pulver umgewandelt; sie müssen daher in einer mit Kohlensäure angefüllten Flasche aufbewahrt werden. Heisses Wasser löst sie leicht, kaltes wenig auf. Die Analyse gab:

C	25,045	4	25,347
H	4,026	4	4,211
O	34,232	4	33,741
Cr O	36,697	1	36,701
	100,000		100,000.

Ameisensaures Chromoxydul. Die Auflösung des Chromchlorürs wird durch ameisens. Natron schön tief blau gefärbt. Die Lösung setzt keine Krystalle ab; im Vacuum eingedampft, liefert sie eine grüne Masse, welcher Krystalle von Chlornatrium beigemischt sind. Ueber Quecksilber mit ausgekochtem Alkohol gemischt, lässt sie einen röthlich-violetten Niederschlag fallen.

Citronensaures Chromoxydul. Unter allen Salzen des Chromoxyduls zeigt dieses die wenigste Beständigkeit. Der violettrothe Niederschlag wird in der Hitze augenblicklich, langsamer in der Kälte, zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit aufgelöst, während sich Kohlensäure entwickelt.

Bernsteinsaures Chromoxydul, $CrO, C_4 H_2 O_3 + HO$. Der Niederschlag, welcher durch bernsteinsaures Natron in Chromchlorür entsteht, ist im feuchten Zustande fast scharlachroth; im Vacuum getrocknet, wird er heller, zuletzt wird er theilweise blaugrau, welche Farbe er an der Luft sehr schnell annimmt. Er besteht der Analyse zufolge aus:

C	25,254	25,488	4	25,616
H	3,299	3,195	3	3,192
O	34,391	34,244	4	34,100
Cr O	37,056	37,073	1	37,092
	100,000	100,000		100,000.

Benzoësaures Chromoxydul. $CrO, C_{14} H_5 O_3$. Aus der Auflösung des benzoësauren Kali's fällt das Chromchlorür einen hellen grauröthen Niederschlag, welcher sich an der Luft wie der vorige verändert. Ueber Schwefelsäure im Vacuum oder im Wasserstoffstrome bei 100° C. getrocknet, verlor er anfangs Wasser und wurde dabei bläulich-aschgrau. Analyse:

C	56,027	14	56,873
H	3,425	5	3,374
O	17,078	3	16,224
Cr O	23,470	1	23,529
	100,000		100,000.

Moberg hält das Atomgewicht des Chroms, = 335,091, welches bei diesen Rechnungen zu Grunde gelegt ist, für das wahrscheinlichste. Es ist gefunden, indem die S. 301 d. Jahrg. angegebenen 10 Zahlen zur Bestimmung des Mittels, welche für sich das Atomgewicht des Chroms (aus der Analyse des Chromammoniakalauns) = 334,87 lieferten, mit den beiden Zahlen, die derselbe bei der Analyse des schwefelsauren Chromoxyds fand = 336,019 und 339,371 verbunden wurden.

Reactionen der vom Verf. geprüften Chromsalze:

Neutrales Chromchlorid $Cr_2 Cl_3$ giebt mit **Fluorkalium**

zuerst keine Veränderung, dann eine Trübung, zuletzt einen grünen Niederschlag; mit Borax und neutral. borsaurem Kali einen blaugraugrünen Niederschlag; mit phosphors. Natron einen grünen Niederschlag; mit kohlens. Natron einen blaugrünen Niederschlag; mit Schwefelammonium einen grünen Niederschlag.

Keinen Niederschlag geben Bromkalium, Iodkalium, Rhodankalium, schwefligsaures Kali, oxalsaures Kali, saures weinsaures Kali, Brechweinstein, essigsaures Natron, ameisens. Natron, citronens. Kali, benzoësaures Kali. Bei letzterem färbt sich die Flüssigkeit nach längerer Zeit grün, beim oxalsauren Kali violett, beim Iodkalium rothbraun.

Basisches Chromchlorid $2Cr_2Cl_3 + Cr_2O_3$ giebt mit Fluorkalium, Borax, neutral. borsaurem und phosphorsaurem Kali, Schwefelammonium und kohlens. Natron dieselben Niederschläge, wie das vorige Salz. Mit Iodkalium einen gelben, mit Brechweinstein einen hellgrünen, mit benzoës. Kali bald einen blaugrauen Niederschlag, mit schwefligs. Kali eine blaugraugrüne, mit saurem weinsaurem Kali erst spät eine schwache und mit bernsteins. Natron eine graublaue Trübung.

Keinen Niederschlag mit den übrigen oben angeführten Salzen.

Chromalaun giebt von den angeführten Reagentien nur mit phosphors. und neutral phosphorsaurem Natron einen schmutzig violetten, mit kolens. Natron einen hellblaugrauen, mit benzoësaurem Kali einen graublauen krystallinischen, mit Schwefelammonium einen grünen und mit Borax später einen Niederschlag.

Bei Zusatz der übrigen Reagentien werden die Lösungen des Salzes meist grün, Rhodankalium färbt sie roth, oxalsaures Kali erst grün, dann wieder violett.

Chromchlorür Cr Cl giebt mit Fluorkalium einen hellgrünen Niederschlag. Mit Bromkalium eine dunkelgrüne Lösung. Mit Iodkalium keine Reaction. Mit Rhodankalium eine dunkelgrüne Lösung. Mit schwefligsaurem Kali eine ziegelrothen, nach einigen Tagen braunrothen Niederschlag. Mit Borax einen hellblauen Niederschlag. Mit neutral. bors. Natron einen hellblauen Niederschlag. Mit phosphors. Natron einen schön blauen Niederschlag. Mit kohlensaurem Natron einen gelbgrünen Niederschlag. Die Flüssigkeit wird gelb. Mit oxalsaurem Kali einen grau-blaulich-grünen Niederschlag; die Flüssigkeit wird blaugrün. Mit saurem weinsaurem Kali keine Veränderung. Mit Brechweinstein eine grüne Flüssigkeit. Mit essigsaurem Natron eine rothe Flüssigkeit sie setzt rothe Krystalle ab. Mit ameisens. Natron eine schön blaue Flüssigkeit. Mit citronensaurem Kali, einen violettrothen Niederschlag, nachdem eine Gasentwickelung stattgefunden, bald verschwindend. Mit bernsteins. Natron einen scharlachrothen Niederschlag. Mit benzoësaurem Kali einen hellrothen Niederschlag. Mit Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag. (*Journal f. prakt. Chem.* Bd. 44. S. 322—335.)

Ueber die Zusammensetzung des Leucins, von Laurent und Gerhardt.

(Unveränderte Formeln der Verfasser.)

Nach Mulder ist das Aposepedin, Proust's Käsestoffoxyd, mit Braconnot's Leucin identisch. Nach Mulder ist die Zusammensetzung dieser Substanz $C_{12}\ H_{24}\ N_2\ O_4$ und verbindet sich dieses Aequivalent mit einem Aequivalent Salpetersäure $= N_2\ O_5,\ H_2\ O$. Jene Formel auf ihren einfachsten Ausdruck $= C_6\ H_{12}\ N\ O_2$ gebracht, liefert bei Addition der Wasserstoff- und Stickstoffäquivalente eine durch 2 nicht theilbare Summe, und kann somit nicht richtig sein.

Es erschien wahrscheinlich, dass das Leucin ein Homologon vom Leimzucker sei. Die mit dem Leucin angestellten Analysen ergaben in der That die Zusammensetzung $C_{12}\ H_{26}\ N_2\ O_4$ oder in Gerh. und Laurent's Ausdrucksweise $C_6\ H_{13}\ NO_2$.

Das Leucin giebt sehr schöne krystallisirbare Salze mit den Säuren. Die Nitroleucinsäure von Braconnot ist salpetersaures Leucin $C_6\ H_{13}\ NO_2,\ NO_3\ H$. Das salzsaure Leucin hat die Formel $C_6\ H_{13}\ NO_2,\ Cl\,H$.

Die nitroleucinsauren Salze sind Verbindungen derselben Art, wie sie viele Alkaloide, der Harnstoff, Leimzucker u. s. w., mit anderen salpetersauren Metallsalzen liefern. Durch die von den Verff. angegebene Zusammensetzung tritt das Leucin in eine Reihe homologer Körper ein, von welchen man die noch fehlenden bald finden wird:

$C\ H_3\ NO_2$ unbekannt $C_3\ H_7\ NO_2$ Sarkosin $C_5\ H_{11}\ NO_2$ unbek.
$C_2\ H_5\ NO_2$ Leimzucker $C_4\ H_9\ NO_2$ unbek. $C_6\ H_{13}\ NO_2$ Leucin.

Es ist merkwürdig, dass alle drei bekannte Glieder dieser Reihe von einer und derselben Substanz abstammen. Das Sarkosin ist aus dem Kreatin entstanden, welches selbst wahrscheinlich ein Verbrennungsproduct der Muskelfaser ist, da man es aus der Fleischflüssigkeit erhält. Man kann sogar voraussetzen, dass die noch unbekannten Glieder jener Reihe, mit C_4 und C_5, sich neben Leimzucker und Leucin in den Producten finden werden, welche diese beiden Alkaloide liefern. Denn es ist nicht so selten, dass alle Glieder einer homologen Reihe sich durch Einwirkung eines Agens auf ein und dieselbe Substanz erzeugen. So liefert Salpetersäure, die auf Fett oder Wachs einwirkt, alle die flüchtigen der Essigsäure homologen Säuren $(C_4\ H_4)\ n + O_4$. Die Fette bilden auch noch eine andere Reihe homologer Körper, Korksäure, Bernsteinsäure, Pimelinsäure u. s. w.

Liebig hat beobachtet, dass sich das Leucin durch schmelzendes Kali, unter Wasserstoff- und Ammoniakentwickelung, in baldriansaures Kali verwandelt. Wenn man die beiden homologen Körper des Leucins ebenso behandelt, so findet man, dass das Sarkosin Essigsäure, der Leimzucker Ameisensäure geben muss. Die Baldriansäure, Essigsäure und Ameisensäure sind ihrerseits wiederum homolog.

Ueber den Ausdruck „homolog" ist indessen noch zu bemerken, dass derselbe von einigen Chemikern angewandt wird, um gewisse

Analogien unter verschiedenen Körpern auszudrücken. So nennen sie z. B. das Bittermandelöl $C_{14} H_6 O_2$ und das Zimmtöl $C_{18} H_8 O_2$, ferner das Benzamid $C_{14} H_7 NO_2$ und das Schwefelbenzamid $C_{14} H_7 NS_2$ einander homolog. Hierbei findet aber eine Verwechselung homologer Anordnungen mit gewissen von DUMAS construirten Reihen statt, die damit nichts zu thun haben.

GERHARDT hat den Begriff der homologen Verbindungen, im Sinne der Verff., auf folgende Weise ausgesprochen: Sie sind kohlenstoffhaltige Körper, die alle dieselben chemischen Functionen haben, sich nach einem und demselben Gesetze metamorphosiren, und n (CH_2) mehr oder weniger auf dieselbe Menge derselben Elemente Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor, Stickstoff u. s. w. enthalten. Wenn homologe Körper sich unter dem Einflusse derselben Agentien metamorphosiren, so entstehen Körper, welche wiederum homolog sind.

WURTZ hat kürzlich (S. die folg. Nr.) zwei Producte (cyansaure Ammoniakäther) beschrieben, welche offenbar einander homolog sind, und glaubt, dass sie auch dem Harnstoffe homolog seien.

$C_2 H_4 N_2 O_2$ Harnstoff

$\left.\begin{array}{l} C_4 H_8 N_2 O_2 \\ C_6 H_8 N_2 O_2 \end{array}\right\}$ cyansaure Ammoniakäther.

Sollen indessen diese beiden Körper als Homologa von Harnstoff betrachtet werden, so muss zunächst untersucht werden, ob sie auch wie dieser Alkaloide sind, die sich nach derselben Gleichung metamorphosiren. Was den vermeintlichen Harnstoff der Valeriansäurereihe nach WURTZ anbetrifft, so ist dieser noch nicht positiv als ein Harnstoff anzusehen, wenn es die beiden letzteren sind, denn nach den von WURTZ gemachten Beobachtungen ist der Körper, welchen man durch Behandeln von cyansaurem Methyloxyd mit Wasser erhält nicht mit dem cyansauren Aethyloxyd-Ammoniak identisch, sondern ihm nur isomer. (*Compt. rend. T. XXVII. S.* 256—258.)

Ueber einige isomorphe Doppelsalze des Chlorammoniums mit Chlormetallen, von O. HAUTZ.

Nach PFAFF fällt überschüssiges Ammoniak aus der Lösung von einfach-salzsaurer Kalkerde die Hälfte der Talkerde. Aus der von dem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit hat der Verfasser das

Chlormagnesium-Chlorammonium, $NH_4 Cl$, 2 Mg Cl + 12 HO (lufttrocken), in grossen durchsichtigen Prismen des ein- und einachsigen Systems erhalten. Ein sehr leicht lösliches, an der Luft zerfliessliches Salz, welches dem Chlormagnesium-Chlorkalium-Salze, das MARCET beim Abdampfen der Mutterlauge des Seewassers, und LIEBIG aus der Mutterlauge der Soole von Salzhausen in der Winterkälte erhielt. Dies hat bekanntlich die Formel: K Cl, 2 Mg Cl, 12 HO.

Dieses Salz verlor bei 100° 10,9 p. c. = 4 Aeq. Wasser. Auf 135° erhitzt, betrug der Totalverlust 42,04 p. c. Wasser. Aus den

Resultaten der mit bei 100° getrockneten Salze angestellten Analysen ergaben sich für Talkerde und Chlor, und aus den mit lufttrocknem Salze angestellten für Ammonium und Wasser die folgenden auf lufttrocknes Salz berechneten Zahlen:

NH_4	7,40	1	—	18,0	7,04
Mg	10,06	2	—	24,0	9,37
Cl	41,94	3	—	106,2	41,46
HO	42,04	12	—	108,0	42,13
	100,00			256,2	100,00.

Chlornickel-Chlorammonium, NH_4 Cl 2 Ni Cl + 12 HO (lufttrocken), ist in Wasser leicht löslich, an feuchter Luft zerfliesslich. Man erhält es durch Sättigung von zwei Gewichtstheilen Salzsäure mit Nickeloxydul und Hinzumischen einer Flüssigkeit, welche einen Gewichtstheil derselben Säure von derselben Concentration enthält, die mit Aetzammoniakflüssigkeit gesättigt wurde. Concentirt man diese Flüssigkeit, so scheiden sich nach mehreren Tagen grosse grüne Krystalle von gleicher Zusammensetzung, wie das Magnesiumsalz, und ebenfalls als Prismen des ein- und einaxigen Systems aus. Auf die von Tupputi angegebene Weise (Gmelin Bd. III. S. 359) erhielt man zwar auch Krystalle in Form von sternförmigen Zwillingen, die aus einer Anhäufung von Tetraëdern zusammengesetzt waren, die Analysen derselben zeigten aber je nachdem die Sterne heller oder dunkler gelb gefärbt waren, variable kleine Mengen von Chlornickel, die auch beim Umkrystallisiren sich änderten, je nachdem die Lauge, aus der sie sich absetzten, concentrirter war. Dieses Salz verlor nach und nach auf 135° erhitzt 37,86 Wasser. Die Analyse desselben, lufttrocken, ergab:

NH_4	—	1	—	18,0	6,17
Ni	20,05	2	—	59,2	20,31
Cl	36,44	3	—	106,2	36,44
HO	37,86	12	—	108,8	37,08
				291,4	100,00.

Chlorkobalt-Chlorammonium, NH_4 Cl, 2 Co Cl + 12 HO (lufttrocken), ist schön rubinroth, zerfliesslich, leicht in Wasser löslich und bildet, wenn man es durch Zusammenmischen der Lösungen von Kobaltoxydul in zwei Theilen Salzsäure und der von Ammoniak in einem Theile derselben Säure erhalten hat, Krystalle des zwei- und eingliedrigen Systems, welche von dem beigemengten Salmiak mechanisch getrennt und durch Umkrystalliren gereinigt werden. Es verlor bis 135° erhitzt 38,5 p. c. Wasser. Analyse:

NH_4	6,50	1	—	18,0	6,18
Co	20,31	2	—	59,0	20,26
Cl	36,16	3	—	106,2	36,46
HO	38,50	12	—	108,0	37,10
				291,2	100,00.

Die drei folgenden Salze krystallisiren zwei- und eingliedrig und verlieren bei 100° 3 Aeq. Wasser.

Chlormangan - Chlorammonium, NH_4 Cl, 2 Mn Cl + 4 HO (lufttrocken). Mischt man, wie bei den vorigen Salzen beschrieben wurde, die Lösungen von einem Mischungsgewichte Salmiak u. zwei Michungsgewichten Manganchlorür, durch Lösen von kohlensaurem Manganoxydul in Salzsäure erhalten, und lässt hieraus das Doppelsalz krystallisiren, so bekommt man ein blassrothes, in anderthalb Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösliches Salz, welches bei 100° 13,9 p. c. oder 3 Aeq. Wasser verlor, woraus sich, im Zusammenhange mit den nachfolgenden Resultaten des bei 100° getrockneten Salzes, für das lufttrockne die oben vorangestellte Formel ergiebt:

NH_4	—	1	=	18,0	9,84
Mn	28,69	2	=	56,0	29,54
Cl	55,52	3	=	106,2	55,76
HO	4,09	1	=	9,0	4,86
				189,2	100,00.

Chlorzink - Chlorammonium, NH_4 Cl, 2 Zn Cl + 4 HO. Ein dem eben beschriebenen Mangandoppelsalze ganz analoges Zinksalz wurde aus einer Mischung von einem Theile Salmiak mit zwei Theilen Zinkchlorür in derselben Combination krystallisirt erhalten. Es ist durch seine viel grössere Löslichkeit, indem es fast zerfliesslich ist, vom Mangansalze verschieden. Es verliert bei 135° 16,26 p. c. Wasser. Analyse:

NH_4	8,00	1	=	18,0	7,95
Zn	29,05	2	=	66,0	29,17
Cl	46,46	3	=	106,2	46,95
HO	16,26	4	=	36,0	15,93
				226,2	100,00.

Chlorkupfer - Chlorammonium, NH_4 Cl, 2 Cu Cl + 4 HO (lufttrocken), erhalten durch Sättigen von einem Theile Salzsäure mit Ammoniak und von zwei Theilen derselben Säure mit kohlensaurem Kupferoxyd und Vermischen, bildete schöne blaugrüne Krystalle, die sich in zwei Theilen Wasser lösen. Analyse:

NH_4	8,08	1	=	18,0	8,05
Cu	27,79	2	=	63,4	28,30
Cl	47,39	3	=	106,2	47,49
HO	16,46	4	=	36,0	16,16
				223,6	100,00.

Es gelang nicht, eine derartige Verbindung des Eisens und Chroms zu erhalten.

Einfach - Chlorzink - Chlorammonium, NH_4 Cl + Zn Cl + HO, krystallisirt in grossen glänzenden Blättern, ist in einem halben Theile Wasser löslich. Es wurde einmal erhalten, als zwei Aeq. Salzsäure mit einem Aeq. kohlens. Zinkoxyd gesättigt, dann ein Aeq. Salzsäure hinzugefügt wurde, worauf man endlich die Lösung mit Ammoniak sättigte und verdunsten liess. Analyse:

NH_4	—	1	=	18,0	13,76
Zn	25,16	1	=	33,0	25,23
Cl	54,90	2	=	70,8	54,13
HO	7,40	1	=	9,0	6,88
				130,8	100,00.

(*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI. S.* 280—290.)

Ueber Pseudochinin, ein neues Alkaloid, von Mengarduque.

In Pelouze's Laboratorium fand sich ein Chinaextract unbekannten Ursprungs aufbewahrt, das vom Verf. untersucht wurde. Es bestand in einer sehr bitteren, dunkel rothbraunen, zerreiblichen, wenig in Wasser löslichen Masse, welche Säuren sättigte. Als diese Substanz so behandelt wurde, wie man bei der Bereitung des Chinins und Cinchonins verfährt, erhielt man keine Spur von einer dieser Basen, auch nicht Chinovatin, sondern eine Pflanzenbase, welche Pelouze für neu hält.

Diese Base unterscheidet sich von allen anderen in dem Extracte enthaltenen Stoffen dadurch, dass sie unter ihnen das grösste Vermögen, Säuren zu sättigen, hat. Sie treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus, wie Kalk und Baryt, und löst sich kaum in siedendem Aether, welches Verhalten man zur Darstellung desselben benutzte.

Das Extract wurde mit seinem gleichen Gewichte Salmiak so lange gekocht, bis kein Ammoniak mehr entwickelt wurde. Beim Abkühlen setzte sich eine braune syrupförmige Masse ab, von welcher man die Flüssigkeit abfiltrirte. Sie wurde mit Ammoniak gefällt. Das hierdurch erhaltene Product war von gelblicher Farbe, flockig und klebte beim Erwärmen zusammen. Kalter Aether zog die Unreinigkeiten aus und hinterliess die Base in reinem Zustande als ein weisses Pulver.

Dieses Pseudochinin hatte folgende Eigenschaften. Auf dem Platinbleche erhitzt schmilzt es und verbrennt mit blauer Flamme ohne Rückstand. In Wasser ist es unlöslich und geschmacklos, in Weingeist ist es löslich, es krystallisirt aus solcher Lösung in unregelmässigen Prismen. Säuren, selbst verdünnte, lösen es auf.

Durch Kali, Natron, Ammoniak wird es aus seinen Salzlösungen, durch Wasser aus seinen Lösungen in Weingeist gefällt. Löst man es in Chlorwasser und setzt man einige Tropfen Ammoniak dazu, so nimmt die Flüssigkeit eine rothgelbe Farbe an, während das Chinin bekanntlich unter gleichen Umständen eine grüne Lösung giebt. Seine Lösung in Schwefelsäure kann ganz neutral erhalten werden. Beim Abdunsten erhält man flache prismatische Krystalle. Die Lösung in Salzsäure verhielt sich ganz wie ein salzsaures Salz, doch konnte sie nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Die Analyse des neuen Alkaloids gab:

C	76,5	76,7
H	8,1	8,2
N	10,2	10,4
O	5,2	4,7
	100,00	100,00.

(*Compt. rend. T. XXVII, p.* 221—223.)

Man wird sich der Darstellung des Chinidins Winckler's erinnern (s. dies. Jahrg. S. 308), bei welcher das Chinidin ebenfalls in dem in Aether unlöslichen Rückstande blieb. Das Chinidin löst sich nach Winckler zu 0,69 in 100 Th. Aether, womit der hier gebrauchte Ausdruck in Aether kaum löslich, wohl als übereinstimmend genommen werden kann. Uebrigens sind die Eigenschaften, welche hier angegeben sind, in manchen Puncten abweichend von denen, welche Winckler vom Chinidin ausführlicher angegeben hat, aber zugleich auch noch so unvollständig, dass man noch fragen muss, ob nicht diese von Mengarduque beschriebene Base Winckler's Chinidin ist? D. Red.)

Ueber Fabrication der reinen Schwefelsäure, von Aug. A. Hayes.

Der Verf., Probirer für den Staat Massachusetts, hat auf folgende Weise schon seit längerer Zeit reine Schwefelsäure für sein Laboratorium dargestellt.

Gewöhnlich bringt man in den Schwefelsäurefabriken die verdünnte Säure, so wie sie in den Bleikammern erzeugt wird, in bleierne Pfannen, bis zu einer Dichte von 1,76, worauf sie heiss in den Platinkessel kommt und weiter concentrirt wird. Die Modificationen beginnen mit der heissen Säure, und es mag angenommen werden, dass sie schweflige Säure, Salzsäure, Untersalpetersäure, arsenige Säure, Eisenoxyd, Bleioxyd, Thonerde, Kalk, Natron und organische Materie enthalte, so wie es bei der durch Verbrennen von sicilianischem Schwefel dargestellten Säure der Fall ist. Durch einen hinreichenden Zusatz von Kali- oder Natronsalpeter zerstört man die organische Materie; die Säure wird farblos. Ein Zusatz von $^1/_{300}$ schwefelsauren Ammoniaks entfernt die zurückgehaltene Untersalpetersäure. Ein grosser Theil der Salzsäure ist durch die Salpetersäure zersetzt, und die schweflige und arsenige Säure oxydirt. Die vorhandenen Oxyde sind der ferneren Reinigung günstig, man concentrirt bis zu einer Dichte von 1,78, und wenn diese genau erreicht ist, setzt man eine passende Menge Bleioxyd dazu. Jetzt kühlt man die Flüssigkeit in tiefen Bleigefässen nach und nach ab, und lässt sie sich durch Absetzen vollkommen klären. Den klaren Theil giesst man in flache Schalen ab, die so stark abgekühlt werden, dass die Säure von 1,78 spec. Gew. krystallisirt. Eine solche Säure hat die Zusammensetzung SO_3 2 HO (sie erstarrt nach Chaptal bei 9°, nach Dalton

über 7,5°). Wenn etwa die Hälfte der ganzen Flüssigkeit erstarrt ist, nimmt man den festen Theil heraus und spült ihn mit etwas reiner, nach diesem Verfahren bereiteter Säure ab.

Ist die Säure auf solche Weise krystallisirt, so bestehen fast alle Verunreinigungen, die man darin nachweisen kann, nur in körnigem Absatze von wasserfreien schwefelsauren und arsensauren Salzen, die nicht mit ausgewaschen sind. Diese Substanzen scheiden sich schon beim Abkühlen, aber mehr noch während des Krystallisirens der Säure aus. Schmilzt man dann die Säure in Bleikesseln, die kurz vorher mit gewöhnlicher Schwefelsäure ausgewaschen wurden, so erhält man eine fast reine Säure, die, wo sie concentrirt verlangt wird, im Platinkessel eingesotten wird. Für solche Zwecke, wo eine ausserordentlich reine Säure erforderlich ist, muss man die Krystalle in Glasgefässen schmelzen lassen und umkrystallisiren, so dass wiederum die Hälfte derselben flüssig bleibt. Da es nun nicht so oft nöthig ist, dass der Wassergehalt der Säure entfernt werden muss, so eignet sich die krystallisirte Säure, insofern sie eine bestimmte Verbindung mit Wasser ist, vorzüglich gut zur genauen Abwägung bestimmter Mengen Schwefelsäure.

Alle die unreine Säure, welche bei diesem Processe übrig bleibt, kann dann zur Bereitung von Salpetersäure benutzt werden. Am besten eignen sich für solche Behandlung natürlich die Wintermonate. Der Verf. beschreibt die Krystalle, welche er von diesem Schwefelsäurehydrate erhielt, als schiefe vierseitige Prismen, deren Flächen oft die Grösse von 12—16 Zoll hatten. Auffallend ist ferner die Langsamkeit, mit der kleine Partikeln der Krystalle bei 46° F. schmelzen. (*Sillim. americ. Journ. Vol. VI. p.* 113—115.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Corydalin, von Ruickhold. Durch Ausziehen der gepulverten *Rad. Aristol. cavae* mit 1 p. c. Salzsäure enthaltendem Wasser hat der Verf. eine Corydalinlösung erhalten, die mit Kalkhydrat gesättigt und dann mit kohlensaurem Natron ausgefällt wurde. In diesem Zustande gab die Lösung noch einen starken Niederschlag mit Galläpfelaufguss, sie wurde deshalb mit Salzsäure eingedampft. Nach Absonderung von Harz schied sich nach mehreren Tagen ein kryst. Körper daraus ab, der sich in warmem Weingeist löste und beim Erkalten dem schwefelsauren Chinin ähnlich krystallisirte. Der zuerst mit Kalk und der nachher mit kohlensaurem Natron erhaltene Niederschlag gaben beim Kochen mit Weingeist viel Corydalin ab, und beim Verdunsten desselben blieb eine grünlichbraune, spröde Masse, die durch Auflösen in Salzsäure, Fallen mit kohlensaurem Natron und nochmaliges Auflösen in Weingeist gereinigt wurde. Beim Verdunsten dieser Lösung hinterblieb eine undurchsichtige schmutziggrüne, etwas spröde Masse, deren Zusammensetzung folgende ist:

C	59,59	45	60,19
H	5,89	27	5,90
N	3,09	1	3,02
O	31,43	18	30,89
	100,00		100,00

Wackenroder hat hierzu bemerkt, dass Corydalin in geraden rhombischen Prismen mit glasglänzenden sechsseitigen Endflächen krystallisire, die von gelbgrüner Farbe und bitterem Geschmacke und in Weingeist leicht löslich sind. Ammoniak u. Natron fällen das Corydalin, Ueberschuss von letzteren löst es wieder auf. Krystallisirtes Corydalin verliert bei 100° 12,5 p. c., bei 145—170° noch 3 p. c. Wasser. Es enthält 10,78 p. c. Salzsäure, womit die von Ruickhold aufgestellte Formel nicht übereinstimmt. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV. S.* 369—370.)

Ueber eine Eigenthümlichkeit der Kohle, von Nasmyth. Die vom Verf. beobachtete Thatsache zeigt einen näheren Zusammenhang zwischen Kohle als Coke und Diamant. Nach derselben vermag Coke, wie der Diamant, das Glas zu schneiden. Der Ausdruck „schneiden" ist von ritzen zu unterscheiden; die letztere Fähigkeit haben alle Körper, die härter sind als Glas. Der Schnitt aber, den Coke macht, ist dem des Diamantes gleich. Nun betrachtet man zwar die Coke als eine weiche Substanz, was aber nur von der Leichtigkeit, mit welcher die Massentheile von einander geben, herrührt, denn die kleinen blättrigen Schuppen, aus denen sie besteht, haben eine ausserordentliche Härte, so dass sie, wie angegeben, Glas schneiden. (*Chem. Gaz.* 1848. *p.* 350—351.)

Ueber das Chlorocarbethamid, von Gerhardt. In Bezug auf Malaguti's letzte Abhandlung (s. d. Jahrg. S. 695), in welcher derselbe die Richtigkeit der Angabe Gerhardt's: dass das Chlorocarbethamid mit dem Chloracetamid identisch sei, bestätigt, zugleich aber auch bemerkt, dass dieses nur für das mit flüssigem Ammoniak, nicht für das mit trocknem bereitete Chlorocarbethamid gültig sei, sagt Gerhardt: dass er nun bei genauer Befolgung des von Malaguti zur Darstellung des Chlorocarbethamids angegebenen Verfahrens, indem er Proben von Chlorkohlensäureäther und Chlorberusteinäther, die von Malaguti selbst dargestellt waren, mit trocknem Ammoniak behandelte, auch nichts Anderes als Chloracetamid erhalten habe. (*Compt. rend. T. XXVII. p.* 238.)

Ueber die Zusammensetzung des Achmits, von Ed. Chapmann. Der Achmit oder Acmit, ein Silicat, das auf Quarzgängen zu Rundemyr bei Kongsberg in Norwegen vorkommt, wurde bald nach seiner Entdeckung 1821 von Berzelius und später von Strohmeyer analysirt. Nach den von diesen Chemikern erhaltenen Resultaten gab man dem Minerale die Formel: $NaO, SiO_3 + Fe_2O_3, 2\ SiO_3$.

Nachher ist das Mineral v. Kobell geprüft, welcher das Eisen darin als Oxydul annahm, weil es gewisse Aehnlichkeiten mit den Mineralen der Pyroxengruppe hat. Auch sprechen seine dunkle Farbe und Undurchsichtigkeit mehr dafür, dass Eisenoxydul darin enthalten sei, weil die Silicate vom Eisenoxyd meist hell von Farbe sind. Hiernach hat Frankenheim den Achmit als einen Augit, in welchem die Basen RO theilweise durch Natron ersetzt sind, als $3\ (FeO, NaO) + 2\ SiO_3$ betrachtet.

Da nun der Achmit durch Säuren nicht aufgeschlossen wird und mit Alkali zersetzt werden muss, so wurde das Eisen bei der Analyse doch als Oxyd erhalten. Die Analysen von Berzelius und Strohmeyer geben aber keinen Ueberschuss bei der Berechnung des Eisens als Oxyd, selbst bei einem Eisenoxydgehalte von mehr als 30 p. c., und so schien dem Verf. die ältere Ansicht richtiger, wie es sich auch durch angestellte Versuche bewährte. Mit Hülfe der von demselben kürzlich beschriebenen Löthrohrprobe konnte leicht nachgewiesen werden, dass kein Eisenoxydul in dem Minerale vorhanden war. Der Achmit reducirt in Borax gelöstes Kupferoxyd nicht zu Kupferoxydul, während dieses durch eine kleine Probe von Augit oder Hornblende

sogleich geschieht. Auch löst sich der Achmit viel leichter in Borax als diese beiden Mineralkörper. Zugleich bemerkt der Verf. indessen, dass er auch gewisse Augite und Hornblenden (die basaltischen Hornblenden) gefunden habe, die eine sehr dunkle Farbe hatten und dennoch nur Eisenoxyd enthielten. Andererseits fand sich auch Eisenoxydul in durchsichtigen Staurolithkrystallen. (*Chem. Gaz.* 1848. *p.* 274—275.)

Ueber das Vorkommen der Phosphorsäure in basaltischen Gesteinen, v. Isaiah Deck. Fownes hat behauptet, dass Phosphorsäure in Gesteinen feurigen Ursprungs vorkomme, was von Kersten bestritten wurde. Deck hat im Basalt von der blauen Kuppe bei Eschwege im Hessischen, die nicht weit vom Meissner, wo Kersten die Basaltproben sammelte, welche er prüfte, liegt, Apatit gefunden, was die Behauptung von Fownes bestätigt. Gleichfalls findet man den Apatit häufig in dem Hornblendefelsen von Arendal, dessen feuriger Ursprung nicht bezweifelt wird (*Chem. Gaz.* 1848. *p.* 344.)

Pharmacie.

Allgemeineres Verfahren bei der gerichtlich-chemischen Analyse, nach Abreu.

Der Akademie der Wissenschaften zu Paris wurde durch die Commissaire Thénard, Dumas, Pelouze u. Magendie die nachfolgende Abhandlung von Abreu, Arzt in Brasilien, übergeben, in welcher der Gang einer Analyse beschrieben ist, wenn man aus den Thatsachen, die bei einer Vergiftung vorliegen, nicht sogleich auf ein einzelnes Metall schliessen kann, und daher im Allgemeinen nur die Gegenwart irgend eines giftigen Metalles voraussetzen darf. Insofern die Angabe eines solchen Verfahrens dem Pharmaceuten zuweilen willkommen sein kann, ist sie in Folgendem wiedergegeben.

Es mag vorausgesetzt werden, dass eines oder mehrere der folgenden Metalle: Arsen, Antimon, Quecksilber, Kupfer, Blei, Zinn, Zink, Silber im Magen, Darmkanal, der Leber, im Blute, Harne etc. und überhaupt in festen oder flüssigen organischen Materien gesucht werden soll, so fängt man zunächst mit der Loupe an zu suchen, ob man von dem Gifte etwas in der Substanz finden kann, wie es gewöhnlich geschieht, und bestimmt die gefundene Substanz nach den üblichen Methoden. Es mag angenommen werden, dass eine solche Prüfung auf physikalische Eigenschaften keinen besonderen Aufschluss gegeben habe, so zerschneidet man die zu untersuchende Substanz mit einer kleinen Scheere und nimmt dann ein bestimmtes Gewicht, das indessen nie mehr als 200 Grm. betragen darf, bringt die Substanz in einem Kolben von zwei Liter Inhalt und übergiesst sie mit der Hälfte ihres Gewichtes reiner rauchender Salzsäure. In den Hals des Kolbens passt ein zweimal durchbohrter Kork, der zur Aufnahme von zwei Glasröhren dient. Die eine hat eine Länge von 55—60 Centim. und einen Durchmesser der inneren Weite von 1 Centim. und taucht einige Millimeter in die Salzsäure ein. Das zweite

engere, in dem Korke befestigte Rohr ist zweimal rechtwinklig gebogen, der äussere Schenkel geht durch einen Kork, der ein Proberöhrchen verschliesst, und reicht in etwas Wasser, das darin enthalten ist; dieser letztere Kork hat noch ein ähnliches Rohr, das aber nicht weiter gesperrt wird. Man stellt den Kolben auf ein Sandbad und hält ihn mindestens vier Stunden lang auf einer dem Siedepuncte der Flüssigkeit nahen Temperatur, während man das Proberöhrchen fortwährend in kaltes Wasser eintauchen lässt. Die Stücken der organischen Materie zergehen nach und nach in der Salzsäure, und bilden damit eine dicke gleichartige, mehr oder weniger dunkle Masse. Hierauf bringt man die flüssige Masse über freiem Feuer zum Sieden und fängt nach einigen Minuten an, durch das weitere Rohr ganze Krystalle von chlorsaurem Kali hineinzutragen, wobei man oft umschüttelt, bis man auf je 100 Grm. der zu untersuchenden Materie 16—18 Grm. des Salzes verbraucht hat.

Wenn die Reaction vollendet ist, hat der Inhalt des Kolbens eine mehr oder weniger stark gelbe Farbe, und wie das Wasser im Proberöhrchen einen mehr oder weniger starken Geruch nach Chlor. Auf der Flüssigkeit im Kolben schwimmen noch einige verkohlte Theilchen und eine harzige Masse, welche bei Blutuntersuchungen gering, bei der von Leber oder anderen parenchymatösen Geweben sehr reichlich ist.

Man lässt nun den Apparat erkalten, filtrirt, mischt dem Filtrate das Wasser aus dem Proberöhrchen und die Waschwässer bei und sättigt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, worauf man dieselbe in verschlossenen Gefässen ein paar Tage stehen lässt. Alle Metalle, Silber und Zink ausgenommen, werden hierbei als Schwefelmetalle niedergeschlagen werden müssen. Der Niederschlag kann ohnehin weiter nichts als etwas Schwefel und organische Materie enthalten, die man auf folgende Weise entfernt.

Der Niederschlag wird zunächst auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und in einem kleinen Kolben mit seinem gleichen Gewichte reiner rauchender Salzsäure übergossen, worauf man zum Sieden erhitzt und chlorsaures Kali nach und nach in kleinen Mengen hinzusetzt. Nach Beendigung der Reaction erwärmt man noch längere Zeit, bis alles noch freie Chlor ausgetrieben ist. Nach dem Filtriren erhält man meist noch kaum gelblich gefärbte klare Flüssigkeiten, in welchen man Antimon, Arsen, Quecksilber, Kupfer, Blei und Zinn zu suchen hat. Das Zink, da es nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, muss in der Flüssigkeit gesucht werden, welche vom Niederschlage der Schwefelmetalle abfiltrirt wurde. Das Silber, da es bei diesem Processe in unlösliches Chlorsilber verwandelt wird, ist in dem bei der ersten Filtration auf dem Filter bleibendem Rückstande zu suchen. Die weitere Bestimmung der einzelnen Metalle geschieht nach den bekannten genauesten Methoden. (*Compt. rend. T. XXVII. p.* 219—221.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld in Leipzig.



Pharmaceutisches Central-Blatt.

1. November 1848. № 50.

Redaction: *Dr. W. Knop.*

Chemie.

Untersuchung der flüchtigen Oele, von Ch. Gerhardt.

(Unveränderte Formeln Gerhardt's.)

Gerhardt hat gefunden, dass das Oel der römischen Chamille ein Gemenge von einem Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$, also von der Zusammensetzung des Camphens, und einem sauerstoffhaltigen Oele C_5H_8O ist, welches den Aldehyd der Angelicasäure repräsentirt. Dieser geht bei Behandlung mit schmelzendem Kali in Angelicasäure, $C_5H_8O_2$, und bei der mit weingeistigem Kali in Baldriansäure $C_5H_{10}O_2$ über.

Das Rautenöl besteht grösseren Theils aus einem Körper von der Zusammensetzung des Aldehyds der Caprinsäure $C_{10}H_{20}O$.

Dieser verwandelt sich bei Behandlung mit Salpetersäure entweder blos in Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$, oder in weniger kohlenstoffhaltige, homologe Säuren, unter welchen die Pelargonsäure $C_9H_{18}O_2$ die grösste Menge ausmacht.

Oel von *Anthemis nobilis.* Das Oel der römischen Chamille hat eine grünliche Farbe, einen angenehmen Geruch, und fängt bei 160° an zu sieden. Der Siedepunct steigt nach und nach auf 190°, und bleibt hier längere Zeit stationär, während zwei Drittel des Oels überdestilliren. Die Temperatur steigt dann noch bis auf 210°, indessen findet man in dem Rückstande nicht ein besonderes Oel, was diesen Siedepunct hätte, die Temperaturerhöhung liegt viel-

mehr darin begründet, dass dieser Rückstand eine immer mehr concentrirte Harzlösung wird. Denn es zeigen die ersten Antheile des Oels, welche bei der Destillation übergehen, dieselben Reactionen, wie die zuletzt übergehenden, sie sind daher auch gleichartige Gemenge von Stoffen, deren Siedepuncte so nahe liegen, dass sie durch blosse Destillation nicht getrennt werden können. Daher stimmen die nachstehenden Resultate der Analysen von drei zwischen 200 u. 210° gesammelten Fractionen des Oels auch ziemlich mit einander überein und würden die Annahme, dass man es mit einer einfachen Substanz zu thun habe, rechtfertigen, wenn nicht die saure Reaction und das Verhalten zu Kali, womit es, wie die erst übergegangenen Antheile des Oels eine gewisse Menge Kohlenwasserstoff entwickelt, dagegen sprächen. Die Analysen jener Proben gaben nämlich:

C	75,57	76,61	76,00
H	10,57	10,66	10,78
O	13,86	12,73	13,22
	100,00	100,00	100,00.

Bekanntlich wendet man das Kali oft mit Vortheil an, um sauerstoffhaltige Oele von den sie begleitenden Kohlenwasserstoffen zu trennen. Auf solche Weise stellte z. B. der Verf. die Kohlenwasserstoffe des Cuminöls und Baldrianöls dar. Der oxydirte Kohlenwasserstoff verwandelt sich dabei in Säure, die sich mit dem Kali verbindet, während der Kohlenwasserstoff rein entweicht.

Kalilauge wirkt auf Chamillenöl nicht ein. Erhitzt man das Oel vorsichtig mit gepulvertem Kalihydrat, so verwandelt sich das Ganze in eine Gallertmasse, ohne dass sich Gas entwickelt. Wasser scheidet das Oel unverändert wieder ab. Erhitzt man dagegen die entstandene Gallertmasse, oder behandelt man das Oel sogleich mit weingeistiger Kalilösung, so verwandelt sich der oxydirte Kohlenwasserstoff des Chamillenöls in Säuren, während der Kohlenwasserstoff frei wird. Die Säuren, welche sich hierbei bilden können, sind Angelicasäure und Baldriansäure.

A n g e l i c a s ä u r e, $C_5H_8O_2$, welche Meyer und Zenner aus der Angelicawurzel dargestellt haben. Beim Schmelzen von überschüssigem Kali mit dem Oele der römischen Chamille bläht sich das Gemisch stark auf, weil sich Wasserstoff entwickelt, während zugleich eine angenehm citronenähnlich riechende Flüssigkeit übergeht, welche, wie weiter unten gezeigt wird, ein Kohlenwasserstoff ist. Das rückständige Kali enthält die gebildete Säure, welche sich beim Sättigen der Masse mit Schwefelsäure in scharfen Dämpfen, wie die der Benzoësäure, erhebt, und sich beim Abkühlen sehr leicht zu langen Nadeln verdichtet, welche aus Wasser leicht umkrystallisirt werden können. Sie sind sehr leicht schmelzbar, so dass sie in siedendem Wasser schmelzen, dessen Dampf, wenn das Wasser mit der Säure gekocht wird, jene Schärfe annimmt.

Die Analyse dieser Säure ergab:

		Aeq. n. Gerhardt.			
C	59,7	5	=	60	60,0
H	8,0	8	=	8	8,0
O	32,3	2	=	32	32,0
	100,0			100	100,0.

Dieselbe Säure ist die Ursache der sauren Reaction des Oels der römischen Chamille, dessen sauerstoffhaltiger Bestandtheil sich ganz einfach weiter zu oxydiren und in diese Säure zu verwandeln scheint. (Die Angelicasäure, oder vielleicht das Oel, aus dem sie durch Einwirkung von Kali entsteht, ist demnach bis jetzt in der römischen Chamille, Angelicawurzel und Sumbulwurzel gefunden. Man vergl. Cntrlbl. 1844. S. 203. Reinsch erhielt die Sumbulolsäure bei Behandlung des mittels Weingeist dargestellten Balsams der Sumbulwurzel mit Kali, und zeigte später mit Ricker [dies. Jahrg. S. 264], dass sie mit der Angelicasäure identisch sei. Die daselbst angegebene Analyse führte zu der Formel: C_{10} H_8 O_4, die nach der Reduction in Gerhardt's Weise mit der oben gegebenen übereinstimmt. D. Red.)

Baldriansäure erhält man aus dem Chamillenöl, wenn man es einige Minuten lang mit einer Auflösung von Kali in Weingeist kocht. Was sich hierbei an Säure gebildet hat, bleibt an Kali gebunden, und der Weingeist enthält weiter nichts als denselben Kohlenwasserstoff, der oben erwähnt wurde, in Auflösung. Bei der Destillation geht dieser mit dem Weingeiste über. Schwefelsäure macht aus dem bis zur Trockne verdunsteten Rückstande Baldriansäure frei, die meistens mit etwas Angelicasäure, welche schon dem Oele beigemengt war, verunreinigt ist. Man muss daher die mittels Schwefelsäure abgeschiedene Säure noch einmal rectificiren und dabei Sorge tragen, dass die Flüssigkeit kaum in eigentliches Sieden geräth. Die Angelicasäure bleibt dann im Rückstande und scheidet sich beim Abkühlen desselben in schönen Nadeln aus.

Der Kohlenwasserstoff, C_{10} H_{16}. Jenes oben erwähnte Oel, auf das Kali nicht einwirkt, ist ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Camphens. Es muss, wenn man es wasserfrei erhalten will, über Kalium rectificirt werden, denn Chlorcalcium löst sich etwas darin auf und bildet damit eine durch Wasser leicht zersetzbare krystallisirte Verbindung.

Wenn man zur Verseifung des Oels der römischen Chamille in Weingeist gelöstes Kali angewandt hat, so giesst man, um diesen Kohlenwasserstoff zu gewinnen, Wasser zu dem Weingeiste, in welchem es gelöst blieb, und sättigt dieses mit Chlorcalcium, worauf man es mittels einer Pipette abhebt.

Rein hat dieses Oel einen sehr angenehmen Citronengeruch, wie das Cymen. Auch hat es einen Siedepunct von 175°. Dennoch ist es, wie die folgenden Resultate zeigen, davon verschieden, es hat die bereits vorangestellte Formel:

Aeq. n. GERHARDT.

C	7,8	10	=	120	88,2
H	11,8	16	=	16	11,8
				136	100,0.

Dieses Oel giebt mit Schwefelsäure nicht gepaarte Verbindungen, wie es das Cymen thut.

Angelicasäure-Aldehyd, $C_5 O_2 O$. Es ist schon oben angegeben, dass man den sauerstoffhaltigen Theil des römischen Chamillenöls nicht durch Destillation von dem Kohlenwasserstoffe trennen kann, selbst die zuletzt übergehenden Antheile des Oels enthalten noch von diesem Kohlenwasserstoffe. Indessen geben die beiden Reactionen desselben mit Kali hinlänglich Aufschluss über die Zusammensetzung desselben.

Die Angelicasäure und die Baldriansäure enthalten nämlich beide dieselbe Menge Kohlenstoff C_{10}, die erstere zugleich H_2 weniger als die andere. Bei der Bildung von Baldriansäure verbindet sich aber das Oel ohne Gasentwickelung mit dem Kali, während sich bei der Bildung von Angelicasäure Wasserstoff entwickelt, woraus hervorgeht, dass der sauerstoffhaltige Theil des Chamillenöls $C_5 H_8 O$ enthalten muss, denn man hat:

Baldriansaures Kali $C_5 H_8 O + O$ (HK) $= C_5 H_9 O_2$ (K)

Angelicasaures Kali $C_5 H_8 O + O$ (HK) $= H_2 + C_5 H_7 O_2$ (K).

Ausserdem haben Versuche gezeigt, dass sich das baldriansaure Kali nicht in angelicasaures verwandelt. Es wurde baldriansaures Kali mit einem Ueberschusse von reinem Kali bei 300° und darüber erhalten, bei welcher Temperatur sich die Angelicasäure aus dem Oele bildet, und keine Gasentwickelung wahrgenommen. Endlich spricht auch die Gegenwart der Angelicasäure im Chamillenöle für jene Zusammensetzung, denn die Angelicasäure $C_5 H_8 O + O$ ist $= C_5 H_8 O_2$.

Endlich führt auch noch die folgende Betrachtung zu demselben Schlusse. Da nämlich der Kohlenwasserstoff des Oels der römischen Chamille $= C_{10} H_{16}$ oder $C_5 H_8$ ist, und die freie Säure, die im Oele enthalten ist, ebenfalls $C_5 H_8$ enthält, so muss man unter Wasserstoff und Sauerstoff des rohen Chamillenöls immer das Verhältniss $C_5 H_8$ finden, wie auch das Verhältniss der Säure zum Kohlenwasserstoffe und zu dem oxydirten Kohlenwasserstoffe im Oele abändert, oder was dasselbe heisst, zu welchem Zeitpuncte der Destillation auch man die übergegangenen Portionen sammelt und analysirt. Nimmt man das Mittel aus den drei oben angeführten Analysen, so findet man in der That:

C	76,1 : 12	=	6,34	Aeq. Kohlenstoff
H	10,6 : 1	=	10,60	Aeq. Wasserstoff

oder C : H fast = 5 : 8.

Einmal erhielt der Verf. bei der Rectification eines Oels der römischen Chamille, das etwas Alkohol enthielt, ein ganz blaues Destillat, dessen Färbung nach Verlauf von 8 Tagen verschwand. Es ist dem Verf. unbekannt, ob das blaue Oel der *Matricaria Chamo-*

milla dieselben Bestandtheile, wie das Oel der *Anthemis nobilis* enthält; einstweilen ist es beachtenswerth, dass die Analysen, welche Borntäger vom Oel der gemeinen Chamille gemacht hat, für das Verhältniss C : H die Zahlen 5 : 8 gaben.

Oel von *Ruta graveolens.* Dieses Oel ist vor einigen Jahren von Will analysirt, welcher dafür die Formel C_{28} H_{56} O_3 (4 Vol. Dampf) aufgestellt hat.

Dieses Oel siedet bei 218°, doch steigt der Siedepunct bald auf 230°, wo er einige Zeit lang stationär ist. Nach der Rectification siedete dieses Oel bei 233°. Die Analyse ergab:

Kohlenstoff	77,65
Wasserstoff	12,80
Sauerstoff	9,55
	100,00.

Diese Zahlen drücken indessen nur die Verhältnisse der Elemente eines Gemenges aus. Sammelt man dagegen nur die bei der Destillation zuletzt übergehenden Portionen, so erhält man eine einfache Substanz, den

Aldehyd der Caprinsäure, C_{16} H_{20} O, der mit dem festen flüchtigen Oele der Mentha isomer ist. Auch hat Cahours schon gezeigt, dass man das Rautenöl durch Abkühlen fest erhalten kann, und die Analysen, welche dieser Chemiker von den Krystallen gemacht hat, stimmen für dieselbe Formel. Die von Demselben zu 5,83 bestimmte Dampfdichte spricht dafür, dass die Formel C_{16} H_{20} O 2 Vol. Dampf enthält.

Abgesehen von der Zusammensetzung dieses Bestandtheils des Rautenöls, hat es auch die Eigenschaften eines Aldehyds. Ammoniakalisches salpetersaures Silberoxyd wird bei der Temperatur des Siedens reducirt, wobei sich das Silber als Spiegel absetzt. Die von Gerhardt angestellten Analysen ergaben:

			Aeq. n. Gerhardt			
C	76,69	76,95	10	—	120	76,92
H	12,87	12,85	20	—	20	12,84
O	10,44	10,20	1	—	16	10,24
	100,00	100,00				100,00.

Wenn man Rautenöl mit Kalikalk mengt, so verbindet es sich damit. Erhitzt man dann über den Siedepunct des Oels, bis etwa 290°, so bemerkt man keine Entwickelung von einem Gase. Der Rückstand wird gelb, beim Auflösen in Salzsäure erhält man eine grosse Menge Harz und unverändertes Oel.

Lässt man Rautenöl über geschmolzenes Zinkchlorür streichen, so wird es verändert, man erhält einen Kohlenwasserstoff, dessen Zusammensetzung nicht ermittelt wurde.

Eine mit dem Rautenöle isomere oder polymere Verbindung erhielt man, als der sauerstoffhaltige Bestandtheil in seinem drei- bis vierfachen Volum Alkohol gelöst und nun in diese Lösung Salzsäuregas geleitet wurde. Als die Flüssigkeit eine braune Farbe an-

genommen hatte, vertrieb man die flüchtigsten Antheile und mischte den Rückstand mit Wasser. Das Oel, was hierbei abgeschieden wurde, hatte einen angenehmen Fruchtgeruch, der von dem unangenehmen Geruche des Rautenöls sehr verschieden war. Uebrigens hatte es denselben Siedepunct, es siedete bei 230—235°, und wurde von Kali nicht angegriffen. Es wurde bei einer Temperatur, wo das Rautenöl flüssig bleibt, bald fest, und bildete Krystalle, welche bei + 13° schmolzen, sich in kalter concentrirter Schwefelsäure leicht und fast ohne Färbung lösten, und beim Erwärmen mit dieser Säure eine gepaarte Säure lieferten, deren Barytsalz in Wasser löslich ist. Das ursprüngliche Oel verhält sich nicht so. Die Analyse dieser Krystalle ergab:

Kohlenstoff	77,10
Wasserstoff	12,95
Sauerstoff	9,95
	100,00

also so ziemlich dieselben Bestandtheile, wie die des Rautenöls.

Oxydationsproducte des Rautenöls. Salpetersäure greift das Rautenöl schnell an. Das Product, was sich hierbei am leichtesten bildet, ist die von Pless in den Blättern von *Pelargonium roseum* gefundene und von Redtenbacher durch Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure dargestellte Pelargonsäure. Mässigt man indessen die Reaction, so kann man auch Caprinsäure erhalten. Cahours hat eine Rautensäure $C_{10}H_{20}O_2$ beschrieben, die auf solche Weise erhalten wurde, sie muss nach Gerhardt Caprinsäure sein.

Ein Theil Oel wurde mit einem Theile gewöhnlicher Salpetersäure, die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt war, erwärmt, wobei eine so heftige Reaction eintrat, dass man die Flüssigkeit vom Feuer entfernen musste, worauf die Reaction indessen noch immer fortging. Endlich liess man die Flüssigkeit sieden, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickelten. Man wusch mit Wasser und schied mittels Kalilauge ein nicht saures Oel von sehr scharfem Geruche ab. Aus der alkalischen Flüssigkeit wurde durch Schwefelsäure eine ölige Säure abgeschieden, die mit einer harzähnlichen, schwierig von den Salzen abzuscheidenden Materie verunreinigt war, weshalb man die Säure erst noch durch eine Rectification reinigen musste. Die rectificirte Säure wurde mit kaustischem Baryt behandelt, der überschüssige Baryt wurde mit Wasser ausgewaschen und die Masse mit Weingeist gekocht, aus dem sich nachher ein in weissen, perlmutterglänzenden Blättern krystallisirtes Salz abschied. Man erhielt bei drei auf einander folgenden Krystallisationen stets dasselbe Salz, auch dann noch, wenn 1 Theil Oel mit einer aus 1 Theile Säure und 3 Theilen Wasser gemischten Flüssigkeit behandelt wurde. Die Analysen dieses Barytsalzes ergaben

Barium: 30,2 30,4 30,2 30,2 30,3 p. c.

welche mit der nach der Formel des pelargonsauren Baryts $C_9H_{17}BaO_2$ berechneten Menge = 30,2 übereinstimmen.

Pelargonsaures Silberoxyd, $C_9\ H_{17}\ Ag\ O_4$, wurde durch Zersetzung des vorigen in heissem Wasser gelösten Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten. Man erhält auf solche Weise einen sehr voluminösen, weissen Niederschlag, der, mit heissem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet, analysirt wurde:

C	40,3	9	—	108	40,7
H	6,4	17	—	17	6,4
Ag	40,8	1	—	108	40,7
O	12,4	2	—	32	12,2
	100,0			265	100,0.

Pelargonsaures Kupferoxyd, $C_9\ H_{17}\ Cu\ O_4 + HO$, wurde durch Fällen von pelargonsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Kupferoxyd erhalten. Es bildet einen blaugrünlichen, in siedendem Weingeiste löslichen Niederschlag. Beim Abdunsten des Weingeistes scheidet sich das Salz erst in flüssigen grünen Tropfen aus, die nachher erstarren. Kocht man dieses Product, so erhält man das Salz in krystallinischen, blaugrünen Körnern, welche Wasser zu enthalten schienen und 19,3 p. c. Kupferoxyd hinterliessen, was der angegebenen Formel entspricht.

Pelargonsaures Ammoniak bildet sich, wenn man die Säure mit Ammoniak vertheilt und schwach erwärmt, als eine gallertartige durchsichtige Masse. Bei Zusatz einer grösseren Menge Wassers löst sich diese in der Wärme zu einer milchigen, seifenwasserähnlichen Flüssigkeit auf, welche beim Erkalten zu einer Masse wie Stärkekleister erstarrt, die sich in kaltem Weingeiste sehr leicht löst.

Pelargonsäure wurde aus ihrem Barytsalze mittels verdünnter Schwefelsäure als eine ölige Flüssigkeit abgeschieden, welche auf der Oberfläche derselben schwamm. Sie bildet eine farblose Flüssigkeit von schwachem, dem der Buttersäure ähnlichem Geruche, erstarrte in einer kalten Nacht, und wurde später bei + 10° wieder flüssig. Sie destillirt ohne sich zu zersetzen, ist in Wasser unlöslich, ertheilt demselben aber eine saure Reaction.

Caprinsäure. Da die Pelargonsäure C_9 enthält, so ist es klar, dass sie nicht das unmittelbare Product ist, das hier entsteht. So wurde denn auch in anderen Fällen ein Barytsalz erhalten, das viel weniger leicht in Alkohol löslich war, als der pelargons. Baryt und 28,2 Barium enthielt, was der Zusammensetzung des caprinsauren Baryts $C_{10}\ H_{19}\ Ba\ O_2$ (ber. 28,4) entspricht. Auch hatte die mittels Schwefelsäure abgeschiedene Säure den eigenthümlichen Geruch der Caprinsäure. Zu demselben Resultate haben auch die Untersuchungen von Cahours geführt, nur geht aus den Untersuchungen des Verf. hervor, dass die Oxydation des Rautenöls nicht in den Producten, welche durch einfache Sauerstoffaufnahme entstehen, begränzt ist, es können mehrere der hierher gehörigen homologen Säuren entstehen. (*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *Sér.* *T. XXIV*, p. 112—116.)

Ueber den Cyansäureäther, von Ad. Wurtz.

Wenn man cyansaures Kali und schwefelweinsaures Kali zusammen der Destillation unterwirft, so bilden sich Cyansäureäther und Cyanursäureäther, welche durch Destillation leicht getrennt werden können, weil der erstere sehr flüchtig ist und der letztere erst bei sehr hoher Temperatur siedet.

Das cyansaure Aethyloxyd, $C_4 H_5 O + C_2 NO$, (4 Vol. Dampf), stellt nach mehrfacher Rectification über Chlorcalcium eine sehr bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar. Sein Geruch ist im höchsten Grade zu Thränen reizend. Er ist leichter als Wasser, die Dichte seines Dampfes ist = 2,4.

Cyansaures Aethyloxyd-Ammoniak, $C_6 H_8 N_2 O_2$, entsteht, wenn man das cyansaure Aethyloxyd mit flüssigem Ammoniak behandelt. Es löst sich in letzterem unter Entwickelung von Wärme auf, und man erhält durch Abdunsten der Flüssigkeit einen in schönen Prismen krystallisirten Körper. Diese Krystalle sind schmelzbar, in Weingeist und Wasser sehr leicht löslich. Mit siedender Kalilauge behandelt, entwickeln sie Ammoniak. Die Zusammensetzung zeigt, dass die Elemente des Ammoniaks mit denen des cyansauren Aethers ohne Weiteres zusammengetreten sind.

Eine neue Substanz, $C_{10} H_{12} N_2 O_2$. Wasser wirkt in einer gewissen Hinsicht auf den Aether der Cyansäure fast ebenso wie auf die Cyansäure. Es entwickelt sich dabei Kohlensäure, während sich der Aether in eine krystallinische Masse verwandelt, die man durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist leicht reinigen kann. Aus der oben angegebenen Zusammensetzung dieses Körpers lässt sich seine Entstehung leicht auf folgende Weise erklären: $2 C_6 H_5 NO_2 + H_2 O_2 = C_2 O_4 + C_{10} H_{12} N_2 O_2$.

Cyansaures Methyloxyd, $C_2 H_3 O + C_2 NO$, erhält man auf ganz ähnlichem Wege wie das cyansaure Aethyloxyd. Man trennt es durch Destillation sehr leicht von dem viel weniger flüchtigen cyanursauren Methyloxyde, das sich gleichzeitig bildet.

Cyansaures Methyloxyd-Ammoniak, $C_4 H_6 N_2 O_2$. Das cyansaure Methyloxyd löst sich in Ammoniak, man erhält einen krystallisirten Körper von der angegebenen Zusammensetzung.

Wasser zersetzt das cyansaure Methyloxyd augenblicklich in Kohlensäure und einen festen krystallisirbaren Körper, der mit dem cyansauren Aethyloxyd-Ammoniak isomer ist, nach folgender Gleichung: $2 (C_4 H_3 NO_2) + H_2 O_2 = C_2 O_4 + C_6 H_8 N_2 O_2$.

Nach dem Vorstehenden sieht man ein, dass das cyansaure Aethyloxyd und cyansaure Methyloxyd Verbindungen entstehen lassen, deren Zusammensetzung sich bis zu einem gewissen Grade der des Harnstoffes nähert. Nimmt man an, dass die Elemente $C_2 H_2$ sich mit denen des Harnstoffes vereinigen, so erhält man eine Verbindung $C_4 H_6 N_2 O_2$, die dem Harnstoffe in der Essigsäurereihe entspricht, sie würde nach Gerhardt's Bezeichnungsweise demselben homolog sein. Die oben beschriebenen Krystalle, welche bei Behandlung von

cyansaurem Methyloxyd mit Ammoniak entstehen, sind in der That nichts Anderes. Fügt man nochmals ein Aeq. Methylen $C_2 H_2$ dazu, so erhält man das Homologon zum Harnstoffe $C_6 H_8 N_2 O_2$ in der Metacetonsäurereihe, das man erhalten kann, wenn man den Cyansäureäther mit Ammoniak behandelt, oder das cyansaure Methyloxyd mit Wasser zersetzt. Endlich stellt der Körper $C_{10} H_{12} N_2 O_2$, der sich bei der Zersetzung von cyansaurem Aethyloxyd mit Wasser bildet, das Homologon des Harnstoffs für die Valeriansäurereihe dar.

Diese Reihe von Körpern würde man leicht noch um zwei Glieder vermehren können, wenn man das cyansaure Amyloxyd darstellt. Betrachtet man indessen diese Körper von zwei Seiten, ihre chemische Constitution und ihr chemisches Verhalten, so scheint die Analogie, wie sie aus den rohen Formeln hervortritt, nicht mehr vorhanden zu sein. Denn so weit bis jetzt die Versuche reichen, sind die beiden Körper, wovon der eine durch Behandeln von cyansaurem Aethyloxyd mit Ammoniak, der andere durch Zersetzung von cyansaurem Methyloxyd mit Wasser erhalten wurde, nicht identisch, sondern nur isomer, woraus doch eine Verschiedenheit in der Constitution und dem chemischen Verhalten hervorgeht. Wenn man es wagen darf seine Ansicht hierüber auszusprechen, so steht der eine dem Harnstoffe nahe, während der andere den Körpern einzureihen ist, welche man bisher Amethane genannt hat und als Verbindungen von Aethern mit Amiden betrachten kann. Die Formel $C_6 H_8 N_2 O_2$ kann man in der That nach beiden Hypothesen spalten:

1) $C_6 H_8 N_2 O_2 = C_4 H_5 O + N H_3 + C_2 NO$

2) $C_6 H_8 N_2 O_2 = C_2 H_3 (N H_2) + C_2 H_3 O + C_2 NO$.

Der erste dieser Ausdrücke stellt einen Harnstoff dar, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Aether vertreten ist; der zweite gleicht einer Verbindung von cyans. Methyloxyd mit Methylamid, d. h. einem Methyloxyd, in welchem das Aeq. Sauerstoff durch Amid $N H_2$ ersetzt ist.

Wendet man dieselbe Hypothese auf den Körper $C_{10} H_{12} N_2 O_2$ an, so kann man denselben betrachten als entstanden durch die Vereinigung von cyansaurem Aethyloxyd mit Aetheramid wie folgt:

$C_{10} H_{12} N_2 O_2 = C_4 H_5 O, C_2 NO + C_4 H_5 (NH_2)$.

Zu der so eben ausgesprochenen Betrachtung die folg. Formeln:

Harnstoff $C_2 H_4 N_2 O_2 = N H_3 + HO + C_2 NO$.

Cyans. Methyloxyd-Ammoniak $C_4 H_6 N_2 O_2 = N H_3 + C_2 H_3 O + C_2 NO$.

Cyans. Aethyloxyd-Ammoniak $C_6 H_8 N_2 O_2 = N H_3 + C_4 H_5 O + C_2 NO$.

Methylcyamethan $C_6 H_8 N_2 O_2 = C_4 H_3 N O_2 + C_2 H_3 (N H_2)$.

Aethylcymethan $C_{10} H_{12} N_2 O_2 = C_6 H_5 N O_2 + C_4 H_5 (N H_2)$.

(*Compt. rend.* T. XXVIII. p. 241—244.)

Ueber zwei Derivate von Morphin und Narkotin, von A. Laurent und Ch. Gerhardt.

(Unveränderte Formeln der Verfasser.)

Arppe hat 1845 einen eigenthümlichen Körper beschrieben, den er bei Behandlung von Morphin mit einem Ueberschusse von Schwe-

felsäure erhielt. Dieser Körper hat nach Arppe die Formel 4 (C_{22} H_{18} N_2 O_6) + 5 SO_3, welche bis jetzt in der organischen Chemie ohne Beispiel ist. Aus der Entstehungsweise scheint indessen hervorzugehen, dass dieser Körper in die Reihe der Amide und Anilide gehört, wie es nach den Untersuchungen der Verff. auch der Fall ist. Das Narkotin liefert eine ähnliche Verbindung.

Sulfomorphid, C_{34} H_{36} N_2 O_8 S. Es wurde nach dem von Arppe angegebenen Verfahren dargestellt, indem man Morphin mit einem geringen Ueberschusse von Schwefelsäure erhitzte. Im frisch bereiteten Zustande ist es weiss, wird aber später grünlich, selbst in verschlossenen Röhren. Eine solche Färbung zeigt sich namentlich bei dem bei 130—150° getrockneten Producte. Diese Färbung ist beständig und scheint nicht vom Einflusse der Luft herzurühren, denn das ähnliche Product beim Narkotin erscheint sogleich mit dunkelgrüner Farbe.

Das Sulfomorphid ist nicht flüchtig; auf einem Platinbleche erhitzt, giebt es eine sehr voluminöse Kohle, die sich sehr schwer verbrennt. Siedende Salpetersäure greift das Sulfomorphid an, es bildet sich Schwefelsäure, Wasser fällt darauf eine gelbe flockige in Ammoniak lösliche Materie. Die Analyse (sie gab etwas zu wenig Kohlenstoff) ist folgende:

		Aeq. nach G. und L.			
C	63,0	34	—	408	64,5
H	5,8	36	—	36	5,7
N	—	2	—	28	—
S	5,4	1	—	32	5,1
O	—	8	—	128	—
				632	

Da sich bei der Bildung des Sulfomorphids kein Gas entwickelt, und die Schwefelsäure auch nichts Anderes weiter enthält, so ist die Formel des Sulfomorphids durch diese Analyse zur Genüge festgestellt.

Sulphonarkotid, C_{46} H_{48} N_2 S O_{16}. Wenn man mit Wasser angefeuchtetes Narkotin mit einem geringen Ueberschusse verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so bildet sich eine Flüssigkeit, die, wenn man etwas stark erhitzt hat, dunkelgrün und endlich dick wird. Auch hierbei entwickelt sich kein Gas. Wenn man mit Wasser verdünnt und bis zum Sieden erhitzt, so löst sich fast Alles auf. Beim Abkühlen setzt sich ein amorphes dunkelgrünes Pulver ab, das man auf ein Filter bringt und mit kaltem Wasser wäscht, worin es unlöslich zu sein scheint. Es löst sich in Weingeist, setzt sich aber aus solcher Lösung nicht in Krystallen ab.

Das Sulfonarkotid verhält sich dem Sulfomorphid ganz ähnlich. Auf Platinblech erhitzt, giebt es ebenfalls viel Kohle, die schwer verbrennt, bei der trocknen Destillation erhält man Wasser und ölige Producte. Von Ammoniak wird es nicht angegriffen, kaust. Kali löst es mit brauner Farbe, und Säuren scheiden es aus solchen Lösungen

mit grüner Farbe wieder ab. Mit Salpetersäure gekocht, liefert das Sulfonarkotid Schwefelsäure und eine gelbe in Ammoniak löslichu Materie. Analyse:

		Aeq. nach G. und L.			
C	59,1	46	—	552	60,2
H	5,3	48	—	48	5,2
N	—	2	—	28	—
S	3,6	1	—	32	3,5
O	—	16	—	256	—
				916	

Sulfomorphid und Sulfonarkotid gehören zu derselben Classe von Körpern, welcher man die Amide und Anilide beizählt. Sie verhalten sich zum schwefelsauren Morphin und Narkotin ebenso, wie Sulfamid und Sulfanilid zum schwefelsauren Ammoniak und Anilin. Allerdings gelang es nicht, aus jenen beiden Körpern Morphin und Narkotin wieder herzustellen allein man muss bedenken, dass schon die Wiederherstellung des Anilins aus den Aniliden eine erhöhte Temperatur erfordert, die für nicht flüchtige Alkaloide, wie die hier in Rede stehenden, natürlicher Weise die Bedingungen der Zersetzung mit sich bringt. Die Bildung dieser beiden Körper kann man durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:

Schwefels. Morphin — 2 Aeq. Wasser SO_4 (H_2, 2 C_{17} H_{19} NO_3) — 2 OH_2 = C_{34} H_{36} N_2 S O_8.

Schwefels. Narkotin — 2 Aeq. Wasser S O_4 (H_2, 2 C_{23} H_{25} NO_7) — 2 OH_2 = C_{46} H_{48} N_2 S O_{16}.

(*Ann. d. Chim. et de Phys.* 3. *Sér. T. XXIV. p.* 112—116.)

Ueber die chemische Constitution des Leucins, von A. Cahours.

Cahours führt eine Reihe von vergleichenden Analysen vom Aposepedin, bereitet aus Käsestoff, der dem Einflusse der Luft bei 20—30° ausgesetzt wurde, und vom Leucin, bereitet durch Schmelzen des Käsestoffes mit Kalihydrat, auf, welche sämmtlich für die bereits von Mulder erwiesene Identität dieser beiden Körper zeugen, zugleich aber auch die Richtigkeit der von Gerhardt und Laurent und von Horsford mit der Formel Mulder's C_{12} H_{12} N O_4 vorgenommenen Correction bestätigen indem auch Cahours nach den Resultaten der folgenden Analysen die Formel C_{12} H_{13} N O_4 berechnet. Die Analysen I—VI sind mit Aposepedin, die VII—IX mit dem Leucin, beide wie so eben angegeben, dargestellt, ausgeführt.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.		
C	55,19	55,04	—	54,86	—	55,10	55,12	—	54,79	72	54,96
H	9,96	10,11		9,90	—	10,17	10,06		10,04	13	9,92
N	—		10,68	—	10,85		—	10,89	—	14	10,68
O	—	—				—	—			32	24,44
										131	100,00

Ferner hat die Substanz von beiderlei Ursprung ein salpetersaures Salz von der Formel $C_{12}\,H_{13}\,O_4,\ N\,O_5,\ HO$ gegeben.

Das Leucin hat bei Vergleichung mit dem Thialdin $C_{12}\,H_{13}\,N\,S_4$ eine merkwürdige Zusammensetzung, es unterscheidet sich von demselben nur durch die Vertretung des Schwefels in demselben durch Sauerstoff. Auch findet man dasselbe Verhältniss zwischen salpetersaurem Leucin und Thialdin (letzteres $= C_{12}\,H_{13}\,N\,S_4,\ N\,O_5,\ HO$.)

Das Leucin ist nach CAHOURS dem Leimzucker homolog; diese Bemerkung und die folgende Betrachtung stimmt genau mit der zu derselben Zeit von GERHARDT und LAURENT angestellten Betrachtung (S. Nr. 49. S. 791) überein, wenn man die Formeln von CAHOURS (die in den üblichen Aequivalenten ausgedrückt sind) auf die nach GERHARDT und LAURENT reducirt. CAHOURS sagt nämlich ebenfalls: Wenn man die Existenz eines Körpers $C_2\,H_3\,N\,O_4$ voraussetzt, so erhält man, indem der Reihe nach die Kohlenwasserstoffe $C_2\,H_2$; $(C_2\,H_2)_2$; $(C_2\,H_2)_3$; $(C_2\,H_2)_4$; $(C_2\,H_2)_5$ u. s. w. hinzugefügt werden, eine Anzahl homologer Körper, die sich mit der Reihe von Säuren, welche die Ameisensäure zum Anfangsgliede und die Cerosinsäure bis jetzt zum Endgliede hat, vergleichen lassen. Der Leimzucker $C_2\,H_3\,N\,O_4$ $(C_2\,H_2)$ ist das zweite, das Leucin $C_2\,H_3\,(C_2\,H_2)_5$ das sechste Glied dieser Reihe.

Leucinsäure. Wenn man das Leucin mit oxydirenden Körpern behandelt, oder wenn man seine Lösung der Luft aussetzt, so entwickelt es einen sehr üblen Geruch, es bildet sich dabei eine Säure, deren Zusammensetzung, aus der Homologie zu schliessen, $C_{12}\,H_{12}\,O_6$ sein muss.

Das Sarkosin nach LIEBIG $C_6\,H_7\,N\,O_4$, entstanden durch Behandlung von Kreatin mit Barytwasser, ist gleichfalls ein hierher gehöriges Homologon, und es wird sehr wahrscheinlich unter dem Einflusse gewisser oxydirender Einflüsse in Milchsäure $C_6\,H_6\,O_6$ übergehen. (*Compt. rend. T. XXVII, p. 265—268.*)

Ueber kohlensaure Metalloxyde, von J. LEFORT.

Der Verfasser beschreibt die Verbindungen, welche man erhält, wenn die Lösungen der Metallsalze mit neutralen und zweifach-kohlensauren Alkalien in der Wärme und Kälte behandelt werden.

Kohlensaures Manganoxydul, $MnO,\ CO_2 + HO$, fällt stets nieder, mag die Lösung eines Manganoxydulsalzes kalt oder heiss, mit neutralen oder sauren kohlensauren Alkalien gefällt werden. Es verliert gegen 90° sein Wasser, wobei es seine Farbe nur unmerklich verändert. Erst gegen 300° fängt es an Sauerstoff zu absorbiren. Es stellt ein weisses, schwach rosenfarbenes Pulver dar.

Kohlensaures Cadmiumoxyd, $2\,(CdO,\ CO_2) + HO$. Man hält dieses Salz meistens für $CdO,\ CO_2$, doch enthält es 4—5 p. c. Wasser, welche zwischen 80—120° entweichen.

Basisch kohlensaures Nickeloxyd, $5\,NiO,\ 2\,CO_2 + 8\,HO$,

fällt bei Zusatz von neutralen kohlensauren Alkalien zu einem Nickelsalze bei gewöhnlicher Temperatur nieder. Ist apfelgrün.

Anderthalbbasisches kohlensaures Nickeloxyd, $3\,NiO$, $2\,CO_2 + 6\,HO$, fällt unter gleichen Umständen bei Zusatz von zweifach-kohlensauren Alkalien. Farbe fast wie die des vorigen Salzes.

Fünfbasisches kohlensaures Nickeloxyd, $5\,NiO$, $CO_2 + 5\,HO$, erhält man durch Kochen der beiden vorigen Salze mit Wasser, oder durch Fällen der heissen Nickeloxydsalzlösungen mit heissen Lösungen von neutralem kohlensaurem Kali oder Natron.

Kohlensaures Chromoxyd, $Cr_2\,O_3$, $CO_2 + 4\,HO$. Kohlensaures und zweifach-kohlensaures Alkali fällt aus Chromoxydlösungen bald das bekannte Hydrat, bald ein kohlensaures Salz von der angegebenen Zusammensetzung. Wenn man ein Chromoxydsalz der grünen Modification mit kohlensaurem oder zweifach-kohlensaurem Alkali behandelt, so erhält man Oxydhydrat, die Salze der violetten Modification geben dagegen kohlensaures Oxyd. Dieses Salz verliert gegen 75° 19,58 p. c. Wasser = 3 Aeq., die Kohlensäure und das letzte Wasseratom entweichen dagegen erst über 300°.

Kohlensaures Wismuthoxyd, $Bi_2\,O_3$, CO_2, existirt wasserfrei und wasserhaltig. Das erstere erhält man jedesmal, wenn man ein so neutral als möglich gemachtes Wismuthoxyd in der Wärme oder Kälte mit kohlensaurem Alkali behandelt; es entweicht keine Kohlensäure, und der Niederschlag, der sich bildet, hat die von Heintz angegebene Zusammensetzung. Wendet man aber statt des neutralen Salzes ein zweifach-kohlensaures Salz an, so entweicht viel Kohlensäure, und man erhält einen weissen Niederschlag, der viel leichter ist, als der vom vorigen Salze, und die Zusammensetzung $Bi_2\,O_3$, $CO_2 + HO$ hat. Dieses Salz verliert bei 200—300° sein Wasser.

Kohlensaures Bleioxyd, PbO, CO_2, fällt bekanntlich nieder, wenn Bleisalze in der Kälte mit einfach- oder zweifach-kohlensaurem Natron niedergeschlagen werden. In der Hitze erhält man dagegen ein Salz, das die Zusammensetzung des gewöhnlichen Bleiweisses $3\,PbO$, $2\,CO_2 + HO$ hat. Einige vergleichende Versuche haben gezeigt, dass solches kohlensaures Bleioxyd in seiner Weisse dem besten Krems'ser Weiss der französischen Fabriken gleichkommt. Der Verf. glaubt, dass es sich als Bleiweiss, auch hinsichtlich seiner Fabrication, bewähren werde, weil es als ein äusserst feines Pulver, das keine Zerkleinerung weiter erfordert, darstellt, welche Operationen sonst den Arbeitern so schädlich sind. (*Comptes rend. T. XXVII. p.* 268—270.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber eine Ursache der Abänderung der Winkel bei künstlichen Krystallen, von J. Nicklès. Man hat schon verschiedentlich die Auf-

merksamkeit auf die Veränderungen gerichtet, welche kleine Mengen von Substanzen in anderen Materien hervorbringen können. So ist dieses namentlich in Hinsicht auf Dichte, specifische Wärme, Polarisationsvermögen u. s. w. der Fall.

Einen solchen Einfluss können nach den Verf. Beobachtungen geringe Beimengungen auch auf die Grösse der Winkel bei Krystallen ausüben, welche dadurch bis über einen Grad variabel werden kann. Erfahrungen dieser Art hat der Verf. bei der Messung der Krystalle von zweifach-äpfelsaurem Ammoniak und bei denen vom Zinkoxydhydrat gemacht, während durch die Analyse der gemessenen Krystalle, welche solche Abweichungen zeigten, keine Verschiedenheit in der Zusammensetzung nachgewiesen werden konnte. (*Compt. rend. T. XXVII. p.* 271—272.)

Analyse des unterschwefligsauren Chinins, von C. Wetherill. Nach dem von Wincklers angegebenen Verfahren, indem man zu einer Lösung von salzsaurem Chinin eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron hinzusetzt, hat Wetherill das unterschwefligsaure Chinin als einen flockigen Niederschlag, der in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, erhalten. Aus der Lösung in Weingeist krystallisirt dieses Salz sehr schön, es bildet Nadeln, welche bei 100° Wasser verlieren, und dann zu einem sehr elektrischen Pulver zerfallen. Das Salz hat die Reactionen der unterschwefligen Säure und des Chinins. Das bei 100° getrocknete Salz gab bei der Analyse:

C	61,35	38	=	228	61,79
H	6,72	25	=	25	6,77
N	8,30	2	=	28	7,59
S	8,50	2	=	32	8,67
O	15,13	7	=	56	15,18
	100,00			369	100,00

woraus sich die Formel $C_{38}\ H_{25}\ N_2\ O_4,\ HO,\ S_2\ O_2$ berechnet.

(*Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. LXVI. S.* 150—152.)

Ueber den Isomorphismus des salpetrigsauren Bleioxyds mit dem salpetersauren, von J. Nicklès. Salpetersaures und salpetrigsaures Bleioxyd krystallisiren beide in regelmässigen Octaëdern und in jeder Proportion miteinander. Das salpetrigsaure Bleioxyd ist bisher für wasserfrei gehalten worden, woher es kommt, dass gewisse Autoren den Isomorphismus unter den beiden Salzen, als dem Mitscherlich'schen Gesetze zuwider angesehen haben, indem nach ihrer Betrachtungsweise der Isomorphismus zwischen salpetersaurem und salpetrigsaurem Bleioxyd eine Anomalie ist. Nicklès hat gefunden, dass salpetrigsaures Bleioxyd 5,87 u. 5,82 p. c. oder 1 At. Wasser enthält, und schreibt die Formeln der beiden Salze:

Salpeters. Bleioxyd = $N^{O_4}_{O}$ PbO, Salpetrigs. Bleioxyd = $N^{O_4}_{H}$ PbO.

(*Compt. rend. T. XXVII. p.* 244.)

Berberin in der Columbowurzel, nach Boedeker. Bei der Untersuchung des Columbins und der übrigen Bestandtheile der Columbowurzel hat Boedeker die Entdeckung gemacht, dass diese Wurzel eine bedeutende Menge Berberin enthält. (*Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. LXVI. S.* 384.)

Pharmacie.

Pharmakologische Mittheilungen von Landerer.

Cannabis indica. Es ist kürzlich von verschiedenen Präparaten des indischen Hanfs, namentlich vom Haschich (Hadschy, Chaschisch), öfter die Rede gewesen. Nach Berichten, welche Landerer über dergleichen zugekommen sind, soll die Tinctur vom indischen Hanf unter allen das wirksamste Präparat sein, und die schmerzstillenden und rauscherregenden Eigenschaften im höchsten Grade besitzen. Die Bereiter des Chaschisch sollen den Grad der Wirkung solcher Tinctur sehr genau bestimmen können.

Die Vorschrift zu der *Tinctura Cannabis indicae*, welche den Namen Chatzraky führt, soll folgende sein. Man schneidet zur Blüthezeit die sehr klebrigen Stengel in der Nähe der Blüthen ab und löst mittels eines sehr schneidenden Messers die sehr klebrige Rindensubstanz von der mehr parenchymatösen und holzigen Substanz des Stengels ab, welche letztere als unkräftig weggeworfen wird. Je klebriger und harzreicher die Rindensubstanz ist, desto wirksamer soll das daraus bereitete Mittel werden. Die Rinde wird in ganz kleine Stücke geschnitten, oder besser zwischen zwei Steinen zermalmt und mit so wenig als möglich Mastixbranntwein, Mastichraky, einem über Mastix gezogenen Spiritus, übergossen und an die Sonne gestellt, oder noch besser in den heissen Sand der Wüsten eingegraben. Nach mehreren Wochen ist die Tinctur fertig; dieselbe hat eine tief dunkelgrüne Farbe, syrupartige Consistenz, aromatisch-bitteren Geschmack und einen stark narkotischen Geruch.

Diese Fröhlichkeitstinctur wird mit Kaffee genommen; 6 bis 8 Tropfen davon kommen auf eine Tasse schwarzen Kaffe *alla Turca*, d. h. durch Kochen bereitet und sodann mit dem Satze getrunken, und während man seine Pfeife oder seine Argelles schmaucht, soll der Fröhlichkeitszustand beginnen und ein paar Stunden lang dauern. Einige Tropfen dieses Mittels auf schmerzende Stellen, besonders auf den Unterleib eingerieben, sollen die heftigsten Schmerzen zu lindern im Stande sein.

Einige andere der merkwürdigsten Hanfpräparate, welche Landerer durch einen sehr angesehenen Mann in Kairo erhielt, sind folgende: *Ntaba Miks*, ein Präparat, von dem man 4 Drachmen nehmen kann; *Mpouchari*, wird zu 2—3 Drachmen nach dem Essen genommen, darauf trinkt man etwas Kaffee; *Mourapa gkeser*, wovon man nach dem Essen 4 Drachmen nimmt, worauf ebenfalls Kaffee getrunken wird, und *Chinty*, ein Präparat das zu 3 Drachmen genommen wird.

In Bezug auf die Wirkung der Hanfpräparate bemerkt Landerer noch, dass der rauschähnliche Zustand, der schon wenige Minuten nach dem Gebrauche des Chaschisch eintritt und durch das Trinken von Kaffee sowie durch das Rauchen von Tabak sich erhöht, durch

das Trinken von Salzwasser sehr geschwächt wird. Als das einzige Antidotum gegen dieses ausgezeichnete Fröhlichkeitsmittel, dessen Wirkung bei zu starker Dosis aber auch in Raserei ausarten kann, soll das Meerwasser bekannt sein. Man giebt im letzteren Falle dem Berauschten einige Gläser voll Seewasser zum Trinken, worauf Brechen erfolgt und dann auch baldige Erleichterung und Nachlassung aller Symptome eintritt; der Ausbruch eines starken Schweisses und ein ruhiger Schlaf enden die Symptome der Vergiftung mit Chaschisch.

Asphodelus luteus und *creticus*. Der frische Saft von *Asphodelus creticus* wird von empirischen Aerzten des Orientes gegen fistulöse Geschwüre gebraucht. Man giebt dem Kranken täglich davon 2—3 Esslöffel voll innerlich, und lässt damit auch die Geschwüre waschen und Einspritzungen machen. Die Wirkung dieses Saftes besteht Anfangs in *Nausea*, die sich täglich nach dem Einnehmen desselben wiederholt; oftmals erfolgt Erbrechen und starke Diarrhöe auf die zweite und dritte Dosis. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass dieser Saft als kräftiges Alterans wirkt.

Von nicht unbedeutendem Interesse würde es sein, wenn sich *Asphodelus luteus* und *Asphodelus creticus*, die auf allen Bergen und auch auf den Ebenen Griechenlands vorkommen, sich in ökonomischer Beziehung anwenden liessen. Nach Landerer's Erfahrungen kann man die jungen Stengel wie Spargel essen; sie haben, mit Wasser abgebrüht, einen sehr angenehmen Geschmack, und Landerer vermuthet, dass die frischen Stengel dieser Pflanze ein nicht unwichtiges Nahrungsmittel liefern können.

Die frische Wurzel von *Asphodelus luteus* ist dem Landvolke Griechenlands als Mittel gegen Herpes bekannt. Landerer beschreibt selbst zwei Fälle, wo man durch Einreiben der Stellen, auf welchen sich Herpes zeigte, mit frischen saftigen Wurzeln von *Asphodelus luteus* die Krankheit in kurzer Zeit heilte, nachdem durch den Gebrauch von Sassaparilla, Antimonialien u. s. w. nichts gebessert war.

Campanula ramosissima. Das Pulver der getrockneten Wurzel der *Campanula ramosissima* wird gegen Scrofulosis bei Kindern gebraucht. Diese Wurzel bildet kartoffelähnliche Knollen, welche von den Hirten Griechenlands gekocht und gebraten gegessen werden und sehr wohlschmeckend und nährend sind.

Salbe gegen Scorbut. Die Türken bereiten aus der Wurzel einer Pflanze, welche von denselben *Nuslochorton* genannt wird, während die Wurzel selbst *Nusloriza* heisst und aus *Cyperus hydra* eine Salbe, welche sehr wirksam gegen Scorbut, türkisch *Nusla*, sein soll. Die Salbe hat eine bedeutende Schärfe, und bewirkt Röthe und Brennen, wenn das Zahnfleisch einigemal damit eingerieben wird, worauf die Heilung bald erfolgt.

(*Buchn. Rep. Bd. XLIX. S. 359—366.*)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld in Leipzig.

Pharmaceutisches Central Blatt

8. November 1848. № 51.

Redaction: Dr. W. Knop.

Chemie.

Untersuchung über die Hydrate, von E. Frémy.

Frémy schliesst aus den in Folgendem beschriebenen Ergebnissen seiner Untersuchung über den Einfluss des Wassers auf Oxyde und Salze: 1) Dass die Eigenschaften der Säuren, in den meisten Fällen, nicht von ihrem Wassergehalte abhängig seien, auch im wasserfreien Zustande bleiben die meisten wirkliche Säuren. 2) Gewisse Metalloxyde sind nur als Hydrate schwache Säuren. 3) Die beiden Zinnoxyde (das a- und b-Zinnoxyd) sind Säuren von verschiedenen Eigenschaften und verschiedenem Atomgewichte. 4) Ebenso giebt es von der Antimonsäure SbO_5 zwei verschiedene Modificationen: eine Antimonsäure, deren Salze SbO_5, MO zur Formel haben, und eine Metantimonsäure, deren Salze durch SbO_5, 2 MO oder SbO_5, MO + HO auszudrücken sind. Die Lösungen der metantimonsauren Salze fällen Natronsalze, die der antimonsauren Salze geben mit den Natronsalzen keine Niederschläge. 5) Ein verschiedener Wassergehalt macht die antimon- und metantimonsauren Salze löslich oder unlöslich. 6) Auch auf die basischen Eigenschaften der Oxyde hat das Wasser Einfluss, die basische Natur kann mit dem Wasserverluste verloren gehen.

Wirkung des Wassers auf Säuren. Frémy stellt zunächst die verschiedenen herrschenden Ansichten über die Constitution der wasserhaltigen Säuren zusammen, und spricht sich darüber im Allge-

meinen so aus, dass dieselben auf eine zu geringe Anzahl von Thatsachen gestützt seien. In gewissen Fällen scheint es ihm unzweifelhaft, dass die Sättigungscapacität der Säuren von der Quantität des gebundenen Wassers abhängig sei; so verhält es sich nach GRAHAM's Untersuchungen mit der Phosphorsäure, und nach FRÉMY's eigenen Untersuchungen mit gewissen organischen Säuren. Bei der Destillation der Weinsäure und Paraweinsäure machte derselbe wenigstens die Beobachtung, dass diese Säuren in dem Maasse an ihrer Sättigungscapacität verlieren, als sie mehr und mehr wasserfrei werden. Wenn endlich eine Säure ganz wasserfrei geworden ist, so würde eine hierauf gestützte Folgerung dahin führen, dass sie die Fähigkeit, sich mit Basen zu verbinden, verlieren müsste, sie würde aufhören, eine Säure zu sein, so lange man im Sinne der meisten Chemiker und mit FRÉMY unter Säuren solche Körper versteht, welche Basen mehr oder weniger sättigen, und von welchen die schwächeren durch stärkere aus ihren Verbindungen ausgetrieben werden.

Was daher die wasserfreien Säuren anbetrifft, so hat FRÉMY diese einer besonderen Prüfung in dieser Hinsicht unterworfen. Fast alle bekannten wasserfreien Säuren, Kohlensäure, schweflige Säure, Phosphorsäure, Kieselsäure, Borsäure, Zinnsäure, Antimonsäure etc. verbanden sich, wie es ja auch von den meisten bekannt ist, mit den Basen, ohne Vermittlung des Wassers, und es wurden die schwächeren von den stärkeren aus ihren Verbindungen ausgetrieben. Um nur ein Beispiel anzuführen: es trieb trockne schweflige Säure aus trocknem kohlensauren Natron die Kohlensäure aus, und das gebildete schwefligsaure Natron wurde wiederum durch trockne Borsäure zersetzt. Es giebt daher ohne Zweifel eine Classe von Säuren, welche auch im wasserfreien Zustande den Charakter der Säuren behalten.

Andererseits giebt es aber Säuren, deren Eigenschaften als solche verschwinden, sobald dieselben wasserfrei werden. FRÉMY zählt hierher einige Metalloxyde.

Das Kupferoxydhydrat, CuO, 2 HO, welches aus der Lösung des schwefelsauren Kupferoxyds mittels eines grossen Ueberschusses von Kali in der Kälte gefällt wird, und nach dem Trocknen im luftverdünnten Raume die angegebene Zusammensetzung hat, löst sich, wie schon PROUST fand, vollkommen in concentrirter Kali- und Natronlauge. Die Lösungen haben eine blaue Farbe, und das Oxydhydrat hat daher die Eigenschaften einer Säure, welche, wie bekannt, beim Kochen der Flüssigkeit mit dem Verluste des Hydratwassers verloren gehen, indem dann das schwarze Kupferoxyd unlöslich niederfällt.

Das Chromoxydhydrat, C_2O_3, 9 HO, zeigt dieses Verhalten noch entschiedener. Man erhält es, indem man Chromoxydsalze mit Kali fällt, mit kaltem Wasser wäscht und in einem Strome trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur trocknet. Es ist in Alkalien vollkommen löslich und giebt damit grün gefärbte Flüssigkeiten. Die Analyse ergab 51,6 p. c. Wasser, was der obigen Formel entspricht, wonach sich 51,4 p. c. berechnen.

Kocht man eine solche Lösung von Chromoxydkali, so fällt bekanntlich ein grüner Niederschlag. Dieser enthielt einer von Frémy angestellten Analyse zufolge 49,3 p. c. Wasser, was einem Hydrate Cr_2O_3, 8 HO entspricht (berechnet 48,4 p. c. Wasser). Man sieht daher, dass hier mit dem Verluste eines einzigen Atoms Wasser die Eigenschaften der Säure verloren gingen, wiewohl das Hydrat noch 8 At. behielt, welche übrigens bei 130° entwichen. Dergleichen Oxyde, welche einem Wassergehalte die Eigenschaften von Säuren verdanken, giebt es noch mehr. Das Zinnoxydul, welches sich so leicht in Kali und Natronlauge löst, und damit Salze, Stannite, bildet, verliert diese Eigenschaft ebenfalls, sobald es wasserfrei gemacht wurde.

Die Hydrate vom Antimonoxyd, Zinkoxyd, Bleioxyd lösen sich leicht in verdünnten alkalischen Flüssigkeiten; sind diese Oxyde wasserfrei, so lösen sie sich nur in concentrirten alkalischen Lösungen. Isomerischen Zuständen kann man ein solches Verhalten nicht zuschreiben, weil hierbei stets ein Austritt von Wasser stattfindet.

Wirkung des Wassers auf Basen. So wie das Wasser unter Umständen auf Säuren einen bestimmten Einfluss hat, ist ein solcher auf Basen gleichfalls nicht zu verkennen. Die Salze des Chroms, Kobalts, Kupfers zeigen sich oftmals mit verschiedenen Färbungen, welche nach Frémy vom Wassergehalte verschiedener Hydrate, die darin enthalten sind, abhängen.

Zersetzt man z. B. eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure mittels kohlensauren Kali's oder Natrons, so bildet sich ein Niederschlag von gelbem Kupferoxydulhydrat, welches sich in ganz verdünnten Säuren löst. Man kann auf diesem Wege eine Reihe von Kupferoxydulsalzen darstellen, welche noch wenig bekannt sind. Unter gewissen Umständen aber, welche Frémy noch nicht genau feststellen konnte, zersetzt sich das Kupferoxydulhydrat selbst unter Wasser, und nun hat es seine basischen Eigenschaften verloren, während seine Farbe röthlich geworden ist. In diesem Zustande bildet es keine Salze; so wie es mit Säuren behandelt wird, zerfällt es in Kupferoxyd und Kupfer.

Diese Thatsache beweist denn, dass gewisse Basen ihre basischen Eigenschaften dem Wasser, womit sie verbunden sind, verdanken.

Wirkung des Wassers auf Salze. Das Krystallwasser wird oft als unwesentlich für die physischen Eigenschaften betrachtet. Indessen haben auch manche Chemiker, so Chevreul und Regnault, das Krystallwasser unter anderen Gesichtspuncten betrachtet, auch hat Wurtz bei der Untersuchung der phosphorig- und unterphosphorigsauren Salze gezeigt, dass hier das Wasser nicht ohne völlige Zersetzung des Salzes hinweggenommen werden kann. Frémy hat seine Untersuchungen gegenwärtig besonders auf Salze mit sehr schwachen Säuren ausgedehnt, nämlich auf gewisse Metalloxydhydrate.

Zinnsaure Salze. Frémy hat bekanntlich vor einigen Jahren die Ansicht ausgesprochen, dass sich das a-Zinnoxyd, Zinnsäure,

welches man durch Zersetzung von Zinnchlorid erhält, vom b-Zinnoxyd, Metazinnsäure, welches bei Behandlung von Zinn mit Salpetersäure entsteht, durch sein Atomgewicht unterscheide: das des letzteren ist das grössere. BERZELIUS hat diese Ansicht bestritten, er betrachtet die beiden Oxyde als isomer und von gleichem Atomgewichte. (Auch vergl. m. S. 679 d. Jahrg.)

Was nun das Aeq. der Zinnsäure anbetrifft, so ist dieses, wie es sich aus wohl krystallisirten Salzen ergab, $Sn\,O_2$. Dieses ist von BERZELIUS auch nicht bestritten. Das Aeq. der Metazinnsäure hatte FRÉMY früher zu $Sn_3\,O_6$ angegeben, welches nach seinen jetzigen Untersuchungen nicht richtig ist. Es waren nämlich früher die Salze der Metazinnsäure durch Kochen von Metazinnsäure mit Alkali und Fällen mit Weingeist erhalten. Beim Kochen verwandelt sich aber, wie sich jetzt gezeigt hat, ein Theil der Metazinnsäure in Zinnsäure, es musste daher bei Zusatz von Alkohol ein Gemenge von Salzen beider Säuren fallen. Nach dem Verfahren, wonach FRÉMY gegenwärtig die Salze der Metazinnsäure darstellt, sind diese rein von Zinnsäure, und man findet dabei das Aeq. der Metazinnsäure $= Sn_5\,O_{10}$.

Metazinnsaures Kali, $KO, Sn_5\,O_{10} + 4\,HO$. Man löst Metazinnsäure in verdünnter Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur auf, und setzt nun Stücke von kaustischem Kali dazu, wodurch sich das metazinnsaure Kali als ein weisser, körniger Niederschlag absetzt. Diesen Niederschlag bringt man in dünnen Schichten auf eine Schaale von poröser Porcellanfritte, und trocknet das Salz darauf bei 130°. Oft wird dieses Salz auf solchem Wege aus der alkalischen Flüssigkeit ganz vollständig niedergeschlagen.

Das metazinnsaure Kali, was in der alkalischen Flüssigkeit körnig erscheint, nimmt nach dem Trocknen ein harzähnliches Ansehen an, es wird durchsichtig. Es löst sich in Wasser vollkommen auf, diese Lösung reagirt alkalisch und setzt beim Abdampfen keine Krystalle ab. Bei Zusatz einer Säure scheidet sich in Salpetersäure unlösliche Metazinnsäure ab. Lässt man solches metazinnsaures Kali mehrere Tage lang in concentrirter Kalilauge liegen, so verwandelt es sich, eben so wie es beim Schmelzen mit Kali geschieht, in zinnsaures Kali.

Analysen des metazinnsauren Kali's:

KO	10,5	10,5	10,9	10,8	1	10,3
$Sn_5\,O_{10}$	—	82,8	80,7	81,3	1	81,8
HO	—	—	—	—	4	7,9
						100,0.

Dieses metazinnsaure Kali zeigt beim Erhitzen ein beachtenswerthes Verhalten. Wie schon oben angegeben, ist dieses Salz in Wasser löslich. Es behält diese Löslichkeit auch noch, wenn man es bei 130° getrocknet hat. Erhitzt man es aber bis zum Rothglühen, so erleidet es eine tief eingreifende Veränderung. Es entweicht nämlich das Wasser, und wenn man den Rückstand nun mit Wasser behandelt, so zieht dieses Kali aus, welches kaum eine Spur von

Zinnoxyd enthält, während fast reine Metazinnsäure im Rückstande bleibt. Bei einem quantitativ angestellten Versuche hinterblieben 79 p. c. Metazinnsäure, als geglühtes Salz mittels Wasser vom Kali befreit wurde.

Demnach bildet die Zinnsäure, ebenso wie Kupferoxydhydrat, Zinnoxydulhydrat, nur dann Salze mit Basen, wenn sie mit Wasser verbunden ist. Es entstehen durch solche Säuren Salze, welche ternäre Verbindungen von einer Säure, einem Oxyde und von Wasser sind. Wenn man dieses Wasser entzieht, so ist auch das Salz zersetzt.

Metazinnsaures Natron, $Sn_5 O_{10}$, NaO + 4 HO. Verfährt man ebenso, wie bei der Darstellung des metazinnsauren Kali's, bei Anwendung von Natron, so erhält man das metazinnsaure Natron, als ein in Wasser kaum lösliches, weisses, körnig krystallinisches Salz. Es trocknete leichter als das Kalisalz. In einer sehr grossen Menge kalten Wassers löst es sich übrigens sehr vollständig, doch wird es bei der geringsten Steigerung der Temperatur zersetzt. Kocht man die völlig klaren Lösungen dieses Salzes, so scheidet sich die Metazinnsäure ab, während das im Wasser bleibende Natron keine Spur davon zurückbehält. Auch das trockne Salz zersetzt sich, wenn man es auf 60° erhitzt, in kaustisches Natron und Metazinnsäure. Bei diesem Salze zeigt sich der Einfluss des Wassers auf die Constitution des Salzes noch deutlicher, mit dessen Entweichen das Salz zersetzt wird. Der Wassergehalt konnte nicht mit völliger Sicherheit bestimmt werden, weil dieses Salz sein Wasser ausserordentlich leicht verliert. Nach approximativen Bestimmungen enthält es 4 Aeq. Wasser. Vor der Hand zeigen wenigstens die folgenden Analysen, dass die Säure und Base im metazinnsauren Natron in demselben Verhältnisse zu einander stehen, wie im Kalisalze:

Analysen vom geglühten metazinnsauren Natron:

NaO	7,4	8,1	1	7,7
$Zn_5 O_{10}$	92,5	92,1	1	92,3
	99,9	100,2		100,0.

Die übrigen metazinnsauren Salze sind unlöslich. Man erhält sie durch Fällen. Sie enthalten ebenfalls eine gewisse Menge Wasser, die man ihnen nicht, ohne das Salz überhaupt zu zerstören, entziehen kann.

Frémy hat nun noch eine andere Reihe von Versuchen angestellt, um zu bestimmen, ob die Salze der Zinnsäure, welche nach seinen früheren Untersuchungen ebenfalls Wasser enthalten, sich gleichfalls zersetzen, wenn sie dieses Wasser verlieren. Es wurde daher zinnsaures Kali bis zum Rothglühen erhitzt. Das Salz hatte seine Löslichkeit in Wasser dadurch nicht verloren, und die Zinnsäure in demselben war nicht verändert, sie löste sich in Salpetersäure vollständig auf.

Hydrate der Zinnsäure und Metazinnsäure. Die Analysen, welche Frémy bis jetzt von dem Hydrate der Metazinnsäure gemacht hat, zeigen, dass das bei gewöhnlicher Tempera-

tur getrocknete Hydrat die Formel $Sn_5\ O_{10} + 10\ HO$ hat. Dieses Hydrat ist an seiner Unlöslichkeit in Ammoniak kenntlich.

Trocknet man dieses Hydrat unter der Luftpumpe, so verliert es 5 At. Wasser, wie folgende Analyse zeigt:

$Sn_5\ O_{10}$	—	1	89,3
HO	10,3	5	10,7
			100,0.

Trocknet man dieses Hydrat wieder einige Stunden lang bei 130° aus, so verliert es noch ein Aeq. Wasser. Man fand nämlich in zwei Analysen:

$Sn_5\ O_{10}$	—	—	1	91,3
HO	8,8	8,7	4	8,7
				100,0.

Trocknet man endlich bei 160° noch weiter, so verliert das vorhergehende Hydrat noch ein At. Wasser. Unter diesen 4 Hydraten, welche die Metazinnsäure mindestens zu bilden scheint, ist das im leeren Raume getrocknete $= Sn_5\ O_{10} + 5\ HO$ dasjenige, welches die grösste Beständigkeit hat.

Löst man irgend eines dieser Hydrate in einem Alkali und fällt man mit einer Säure, so erhält man stets in Salpetersäure unlösliche Metazinnsäure, die sich indessen in Ammoniak löst.

Lässt man Basen auf das Hydrat $Sn_5\ O_{10} + 5\ HO$ einwirken, so wird in diesem 1 Aeq. Wasser durch die Base vertreten, wodurch dann Salze von der Formel $Sn_5\ O_{10}\ MO + 4\ HO$ entstehen.

Das Hydrat der Zinnsäure, was aus krystallisirtem zinnsaurem Kali niedergeschlagen und im leeren Raume getrocknet wurde, enthält 11,2 p. c. Wasser, was der Formel $Sn\ O_2\ HO$ entspricht.

Antimonsäure und deren Salze. Frémy hat gefunden, dass die Antimonsäure eben so wie die Zinnsäure in zwei verschiedenen Zuständen existirt, und zwei Säuren, deren Salze durchgehends von einander verschieden sind, bildet. Diese beiden Säuren unterscheidet Frémy wieder unter den Benennungen Antimonsäure und Metantimonsäure. Die Antimonsäure ist namentlich von Berzelius untersucht, sie giebt mit Kali ein gummiähnliches neutrales und ein saures in Wasser fast unlösliches Salz.

Antimonsäurehydrat, $Sb\ O_5 + 5\ HO$, ist der in einem Luftstrome bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Niederschlag, den Salpetersäure aus dem gummiähnlichen antimonsauren Kali fällt. Die Analyse dieses Niederschlags ergab nämlich:

$Sb\ O_5$	—	1	79,0
HO	21,7	5	21,0
			100,0.

Das gummiartige antimonsaure Kali hat nach Frémy's Analysen die Zusammensetzung $Sb\ O_5,\ KO + 5\ HO$. Trocknet man es bei 160°, so verliert es 2 Aeq. Wasser und wird $Sb\ O_5\ KO + 3\ HO$.

indem dieses Salz aber diese beiden Atome Wasser verliert, hat es auch in seiner Natur eine Veränderung erlitten. Es ist nun in kaltem Wasser ganz unlöslich geworden, und nimmt jene beiden Aequivalente Wasser erst bei längerem Kochen mit Wasser wieder auf.

Erhitzt man das antimonsaure Kali bis zum Rothglühen, so wird es ganz wasserfrei, und nun löst kaltes Wasser keine Spur mehr davon auf. Siedendes Wasser verwandelt es dagegen nach und nach wieder in das gummiartige Salz $Sb\ O_5$, KO, 5 HO. Wenn man 1 Th. Antimon mit 4 Th. Salpeter erhitzt, so besteht die weisse Masse, die sich hierbei erzeugt, zum grössten Theile aus neutralem wasserfreiem antimonsauren Kali, welches sich aber nach längerem Kochen fast ganz in siedendem Wasser auflöst. Frémy hält diese Verbindungen des antimonsauren Kali's mit Wasser aus dem Grunde für beachtenswerth, weil sie in gewissen Beziehungen von den Hydraten, welche gewöhnlich aus den Salzen entstehen, verschieden zu sein scheinen.

Metantimonsäure, $Sb\ O_5$, 4 HO, nennt Frémy diejenige Säure, welche durch Wasser aus Antimonchlorid $Sb\ Cl_5$ abgeschieden wird. Sie erzeugt sich auch, wenn antimonsaures Kali mit einem Ueberschusse von Alkali geglüht wird. Frémy betrachtet sie als eine zweibasische Säure, welche mit den Basen zwei Salzreihen von den Formeln $Sb\ O_5$, 2 MO und $Sb\ O_5$, MO, HO bildet. Die neutralen metantimonsauren Salze sind nur bei Gegenwart eines Ueberschusses von Alkali beständig. Die sauren metantimons. Salze SO_5, MO, HO unterscheiden sich von den neutralen nur durch die Vertretung eines Atoms Base durch Wasser. Die Metantimoniate gehen unter oft unbedeutenden Bedingungen in Antimoniate über. Einen recht auffallenden Unterschied zwischen Antimonsäure und Metantimonsäure konnte Frémy nicht ausfindig machen, weil die Metantimonsäure sich sehr leicht, selbst unter Wasser, in Antimonsäure verwandelt. Doch scheint es, dass Metantimonsäure vom Ammoniak nach längerer Zeit vollkommen gelöst wird, während Antimonsäure darin unlöslich ist. Säuren scheinen die Metantimonsäure schneller als die Antimonsäure zu lösen. Metantimonsäure löst sich in einer sehr grossen Menge kalten Wassers auf, und wird durch Zusatz von Säuren aus solcher Lösung gefällt. Sie scheint weniger Wasser zu enthalten als Antimonsäure, denn die nachstehenden analytischen Resultate sprechen für einen Gehalt von 4 At. an Wasser.

$Sb\ O_5$	—	1	82,5
HO	17,1	4	17,5
			100,0.

Saures metantimonsaures Kali, $Sb\ O_5$ KO + 7 HO. Wie schon angegeben wurde, erhält man beim Erhitzen von Antimonsäure mit einem grossen Ueberschusse von Kali das neutrale Salz mit 2 At. Base = $Sb\ O_5$ 2 KO. Dieses existirt aber nur so lange, als die Base im grossen Ueberschusse zugegen ist, und geht unter dem Einflusse des Wassers in $Sb\ O_5$ KO + 7 HO über. Dieses ist das Salz, wel-

ches von Frémy früher „körniges" antimonsaures Kali genannt wurde. Die Resultate neuer Analysen stimmen mit den früheren überein.

SbO_5	1	—	1
KO	1	—	1
HO	22,0	7	22,5.

Wiewohl sich dieses Salz vom antimonsauren Kali SbO_5, KO + 5 HO nur durch 2 Aeq. Wasser unterscheidet, so zeigt es mehrere von denen dieses letzteren Salzes ganz verschiedene Eigenschaften. Das antimonsaure Kali, SbO_5, KO, 5 HO, ist unkrystallinisch (gummiartig); das saure metantimonsaure Kali, SbO_5, KO + 7 HO körnig, krystallinisch. Das antimonsaure Kali fällt die Lösungen der Natronsalze nicht, während dieses metantimonsaure Salz damit sogleich einen Niederschlag giebt. Das antimonsaure Kali lässt auf Zusatz von Salmiak einen flockigen Niederschlag fallen, das metantimonsaure wird dadurch nicht gefällt.

Uebrigens ist es leicht, das antimonsaure Salz in metantimonsaures umzuwandeln und umgekehrt, weil sich beide Salze nur durch Wassergehalt von einander unterscheiden; das metantimonsaure Kali geht in Auflösung leicht in antimonsaures über; das antimonsaure Kali verliert seinerseits, wenn man es schwach austrocknet, zwei Aeq. Wasser und geht dadurch in metantimonsaures Kali über. Nur darf man es nicht zu weit austrocknen, weil es sonst noch mehr Wasser verliert und in Wasser unlöslich wird und in das antimonsaure Kali SbO_5 KO 3 HO übergeht.

Da das metantimonsaure Kali bereits allgemein als Reagens auf Natron angewandt wird, so beschreibt Frémy die Bereitung dieses Salzes, wonach man sich im Verlaufe einiger Stunden leicht ein Kilogramm davon verschaffen kann. Man lässt bei Rothglühhitze auf 1 Th. Antimon in einem Schmelztiegel 4 Theile Salpeter einwirken. Es entsteht wasserfreies unlösliches antimonsaures Kali, das man durch Waschen mit Wasser vom salpetersauren und salpetrigsauren Kali befreit. Hierauf kocht man das unlösliche Salz 2—3 Stunden lang mit Wasser, wodurch es sich in das gummiartige antimonsaure Kali verwandelt, welches löslich ist. Das verdunstende Wasser wird dabei ersetzt. Das meiste wird aufgelöst, nur ein geringer Theil bleibt als unlösliches, zweifach-antimonsaures Kali zurück und wird abfiltrirt.

Die Lösung vom antimonsauren Kali wird unter Zusatz von so viel Stücken Kali's, dass sie stark kaustisch wird, abgedampft. Wenn einige Tropfen, die man herausnimmt, beim Erkalten krystallinisch erstarren, beendigt man das Abdampfen. Das metantimonsaure Kali scheidet sich bald darauf in grossen Mengen aus und wird auf gehärtetem Porcellanthon getrocknet. Es enthält in diesem Zustande immer noch freies Alkali, und muss vor dem Gebrauche als Reagens noch 2—3 mal mit Wasser abgewaschen werden. Da es sich in Auflösungen leicht zersetzt, bewahrt man es trocken auf. Solches metantimonsaures Kali kann man anwenden, um in käuflicher Potasche Natron nachzuweisen. Man sättigt einen Gramm derselben mit

Salzsäure und verdampft zur Trockne, löst den Rückstand in sehr wenig Wasser und versetzt diese Lösung mit der vom metantimonsauren Kali. Beträgt der Natrongehalt 2—3 p. c., so erhält man sogleich einen Niederschlag; beträgt er weniger, so erscheint er später, und muss durch Schlagen der Flüssigkeit befördert werden. Man kann im Allgemeinen ein halbes Procent Natron im Kali mit Hülfe dieses metantimonsauren Kali's nachweisen.

Metantimonsaures Ammoniak, SbO_5 $NH_4O + 6$ HO. Man fällt zuerst das Antimonchlorid $SbCl_5$ mit einer grossen Menge Wasser, um das Hydrat der Metantimonsäure zu erhalten, welches man mehrere Wochen lang mit concentr. Ammoniak übergossen stehen lässt. Die Säure löst sich hierbei sehr langsam im Ammoniak auf, es bildet sich ein Salz, welches dem zweibasischen Kalisalze SbO_5 2 KO ähnlich zusammengesetzt ist, und 2 Atom Ammoniak enthält.

Dieses Salz scheint schwierig isolirbar zu sein. Setzt man aber zu seiner Lösung einige Tropfen Weingeist, so schlägt sich ein krystallinisches Salz nieder, welches auf 1 Aeq. Säure 1 Aeq. Base enthält, und dem sauren metantimonsauren Kali entspricht, aber ein Atom Wasser weniger enthält als dieses. Die Analyse desselben gab nämlich:

N	5,4	1	5,6
H	4,3	10	4,0
SbO_5	68,1	1	68,2

Auch dieses Salz kann zur Bestimmung des Natrons dienen, es schlägt die Natronsalze ebenso leicht nieder, wie metantimonsaures Kali. Wenn man es gelinde erwärmt, um es zu entwässern, wird es unter Wasserverlust in Wasser unlöslich. Kocht man es mit Wasser, so verliert es sein krystallinisches Ansehen, es geht in ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver über, welches das unlösliche antimonsaure Ammoniak darstellt, ohne dass dabei Ammoniak entweicht.

Löst man in der Hitze Antimonsäure oder Metantimonsäure in siedendem Ammoniak auf, so ist es immer dieses unlösliche Ammoniaksalz, was sich beim Erkalten absetzt. Das lösliche metantimonsaure Ammoniak kann man nicht anders erhalten, als wenn Metantimonsäure in der Kälte mit Ammoniak behandelt wird, und auch hierbei geht oft ein grosser Theil der Säure in amorphes Salz über. Diese Entwässerung scheint dann einzutreten, wenn die Menge des überschüssigen Ammoniaks zu gross ist.

Das metantimonsaure Ammoniak hat die merkwürdige Eigenschaft, dass es sich bei gewöhnlicher Temperatur von selbst in unlösliches antimonsaures Salz verwandelt. So wurden alle Proben von krystallisirtem und vollkommen trocknem Salze, die in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt waren, nach wenigen Tagen feucht, mehlig, sie hatten ihre Auflöslichkeit ganz verloren.

Das unlösliche antimonsaure Ammoniak, SbO_5 NH_4O, 4 HO (in der Leere getrocknet), von welchem bisher die Rede

gewesen ist, unterscheidet sich vom metantimonsauren Ammoniak durch einen um 2 Aeq. geringeren Wassergehalt. Seine Analyse gab:

SbO_5	74,0	1	73,3
N	5,5	1	6,0.

Die zweifach-metantimonsauren Salze sind mit den neutralen antimonsauren isomer. Diese beiden Classen von Salzen unterscheiden sich leicht von einander dadurch, dass die ersteren Natronsalze fällen, die letzteren geben damit keine Niederschläge. (*Ann. de Ch. et de Phys.* 3. *Sér. T. XXIII. p.* 385—416.)

Nachweisung des Blei's im Wismuth vor dem Löthrohre, nach Edw. Chapman.

Die drei Metalle, welche vor dem Löthrohre gelbbraune Beschläge geben, sind bekanntlich Blei, Wismuth und Cadmium. Letzteres giebt für sich einen Beschlag, der die dunkelste Farbe hat; das Metall ist so flüchtig, dass man es bei Löthrohrversuchen nicht wohl im metallischen Zustande erhält. Wenn man daher ein wirkliches Metallkorn mit gelbem Beschlage erhält, so ist dieses Blei oder Wismuth, je nachdem es dehnbar oder spröde erscheint. Indessen kann ein solches dehnbares Korn immer Wismuth enthalten und umgekehrt ein sprödes bleihaltig sein. Für den einen Fall haben wir eine Methode, denn man kann die von Berzelius angegebene Reaction des Wismuths mit Phosphorsalz benutzen, um das Wismuth im Blei nachzuweisen. Zu dem Ende wird die Probe mit Phosphorsalz im Reductionsfeuer behandelt, indem man etwas Zinn hinzusetzt. Das Glas, welches heiss farblos und ganz durchsichtig ist, wird, wenn Wismuth vorhanden ist, beim Erkalten schwarzgrau und undurchsichtig. Das einzige Metall, welches ähnliche Erscheinungen hervorbringt, ist Antimon, welches man aber nach Plattner's Methode leicht entfernen kann, indem man die Probe mit verglaster Borsäure im Oxydationsfeuer schmilzt, während man Sorge trägt, dass die Perle nicht völlig vom Flusse bedeckt ist. Hierdurch wird das Antimon vollkommen abgetrieben, während Blei und Wismuth als Oxyde von der Borsäure gelöst zurückgehalten werden, aus welcher Verbindung man sie wieder durch Zusatz von Soda und Behandeln im Reductionsfeuer im metallischen Zustande herstellt.

Auf solche Weise kann man also, in einer dehnbaren Perle, die blos aus Blei besteht, eine Beimengung von Wismuth nachweisen. Enthält aber umgekehrt eine Wismuthperle etwas Blei, so ist die Nachweisung dieses letzteren Metalles darin schwieriger nach den bis jetzt bekannten Methoden auszuführen. Nach Chapman kann man in solchem Falle auf folgende Weise verfahren. Man bringt einen kleinen Krystall von salpetersaurem Wismuthoxyd in ein Porcellanschälchen, und feuchtet es mit einigen Tropfen Wasser an, wovon man den grössten Theil nachher wieder abgiesst. Hierauf legt man die Perle der gemischten Metalle, die man auf dem Ambose so

weit ausgeplattet hat, bis sie am Rande rissig geworden ist, in die Mitte des durch das Wasser aus dem Krystalle gebildeten basisch salpetersauren Wismuthoxyds. Ist nun Blei in der Probe, so bildet sich innerhalb einer Minute eine kleine baumförmige Verzweigung von krystallinischem reducirten Wismuth, indem, wie bekannt ist, das Wismuth aus seinen Salzen durch metallisches Blei niedergeschlagen wird. Kupfer hat keinen Einfluss auf diese Reaction; Zink und Eisen dürfen natürlich nicht zugegen sein, da sie dasselbe bewirken, wie Wismuth. Zink ist nun meistens in derartigen Proben enthalten, und muss daher, bevor dieser Versuch angestellt wird, bei Zusatz von etwas kohlensaurem Natron in der Löthrohrflamme ausgetrieben werden. Das Eisen kann gleichfalls leicht entfernt werden, indem man die Probe mit Soda und Borax im Reductionsfeuer schmilzt, wobei es vom Borax aufgelöst wird, der die Reduction des Eisens zu Metall verhütet. Kann dieses durch eine einmalige Behandlung nicht erreicht werden, so muss die Probe nochmals mit einer neuen Menge des Flusses geschmolzen werden, bis die Schlacke keine Farbe mehr annimmt. (*Chem. Gaz.* 1848. *p.* 373—375.)

Ueber den Malakon von Chanteloube, von Damour.

Man hat im Pegmatit, in der Nähe von Chanteloube, Departement Haute-Vienne, ein Zirkonerdemineral gefunden, das nach Damour's Untersuchung mit dem Malakon von Hitteroë Scheerer's identisch ist. Scheerer betrachtet den Wassergehalt dieses Minerals für zufällig, während Damour der Ansicht ist, dass 3 p. c. Wasser hier wesentlich zur Zusammensetzung gehören. Scheerer beobachtete, dass dieses Mineral durch Glühen dichter und in Schwefelsäure unlöslich wurde, was er einer Molecularänderung der Zirkonerde zuschrieb. Scheerer's Formeln für den Malakon sind daher $a Zr_2 O_3 SiO_3$ und $b Zr_2 O_3 SiO_3$, während Damour die Formel $2 Zr_2 O_3 SiO_3 + HO$ giebt.

Descloizeaux hat den Malakon von Chanteloube gemessen. Auch dieser hat eine beim Zirkon gewöhnliche Form, wiewohl die Combinationen der Flächen von denen abweichen, welche Scheerer beschrieben hat. Mit Scheerer ist Descloizeaux der Meinung, dass die Neigungsverhältnisse des Zirkons und Malakons hinlänglich verschieden sind, um sie nicht auf völlig identische Grundformen zurückzuführen. Aus dem Mittel der Beobachtungen (welche im Originale nebst einer Abbildung angegeben sind) schliesst Descloizeaux, dass die Grundform des Malakons von Chanteloube ein gerades quadratisches Prisma sei, bei dem das Verhältniss der Grundkante zur Höhe wie 1000 : 671 ist.

Den nachstehenden Analysen I. II. Damour's ist die von Scheerer zur Vergleichung nachgesetzt:

	I.	II.	Nach SCHEERER
Kieselerde	31,23	30,87	31,31
Zirkonerde	61,70	61,17	63,40
Wasser	3,29	3,09	3,03
Eisenoxyd	2,91	3,67	0,41
Kalk	Spur	0,08	0,39
Talkerde	—	—	0,11
Yttererde	—	—	0,34
Manganoxyd	Spur	0,14	—
	99,13	99,02	98,99.

(*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *Sér. T. XXIV*, *p.* 67—96.)

Darstellung von arsenfreiem Antimon, nach C. MEYER.

Das antimonsaure Natron ist in Wasser völlig unlöslich, das arsensaure löslich. Der Verf. hat dieses Verhalten benutzt, um ein arsenfreies Antimon darzustellen und giebt dazu ein Verfahren an, das eine Modification des schon vor langer Zeit von WÖHLER beschriebenen ist. Der Verf. bemerkt ausdrücklich, dass diejenigen, welche bei Befolgung der Methode WÖHLER's keine genauen Resultate erhielten, wohl kohlensaures Kali, statt des von WÖHLER vorgeschriebenen kohlensauren Natrons angewendet haben müssen, da man bei Anwendung des letzteren den Zweck ganz vollkommen erreicht.

Das geglühte antimonsaure Natron ist nach des Verf. Versuchen völlig unlöslich. Verpufft man Antimon mit salpetersaurem Natron, und laugt man mit kaltem Wasser aus, so enthält dieses kein Antimon, im Rückstande bleibt $NaO\ Sb\ O_5$ wasserfrei zurück. Wird ferner eine Lösung von antimonsaurem Kali mit schwefelsaurem Natron gefällt und die Flüssigkeit nach einiger Zeit abfiltrirt, so findet man ebenfalls kein Antimon darin. Der krystallinische Niederschlag ist, wie die Analyse zeigte, ebenfalls $NaO\ Sb\ O_5$ und enthält 6 At. oder 21,23 p. c. Wasser. (Vers. 21.5.)

Es wurde nun ein bestimmtes Gewicht reines Antimon mit Arsen vermischt und das Gemenge mit dem dreifachen Gewichte eines Gemenges von salpetersaurem und kohlensaurem Natron verpufft. Nach dem Auswaschen der Masse mit kaltem Wasser und Glühen wurde eine Quantität von antimonsaurem Natron erhalten, welche fast genau mit der Gewichtsmenge übereinstimmte, die der Rechnung nach erhalten werden musste. Das Salz zeigte sich bei der Prüfung vor dem Löthrohre als vollkommen arsenfrei. Aus der Lösung wurde das Arsen nach dem gewöhnlichen Verfahren durch Schwefelwasserstoff gefällt und bestimmt, und auch seine Menge stimmte mit der angewandten so gut wie vollkommen überein.

Ferner wurde in einer breiförmigen Suppe 0,10 Grm. Brechweinstein und ebenso viel arsenige Säure aufgelöst, die organischen Materien durch längeres Einleiten von Chlor möglichst zerstört, die

zuletzt erwärmte Flüssigkeit abfiltrirt, die Masse auf dem Filtrum ausgewaschen, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, mit demselben längere Zeit verschlossen stehen gelassen, der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen, dann sammt dem Filtrum in heisser Salpetersäure aufgelöst, die Lösung mit kohlensaurem Natron gesättigt, ausserdem noch etwas salpetersaures Natron hinzugefügt, abgedampft und die Masse dann in einem Porcellantiegel bis zur vollständigen Oxydation der Schwefelverbindungen und der organischen Materie, zuletzt bis zum Schmelzen erhitzt. Durch Auslaugen der Masse mit Wasser wurden 0,057 Grm. antimonsaures Natron erhalten. Der Rechnung nach mussten 0,058 erhalten werden.

Die Lösung, welche das arsensaure Natron enthielt, wurde zur Trockne verdunstet, durch concentrirte Schwefelsäure alle Kohlensäure, Salpetersäure und salpetrige Säure ausgetrieben, das Salz in Wasser gelöst, mit schwefliger Säure vermischt und das Arsen nach Austreibung der letzteren durch Schwefelwasserstoff gefällt. Zur Ausscheidung des freien Schwefels wurde der Niederschlag in sehr verdünntem Ammoniak aufgelöst und durch Schwefelsäure wieder gefällt. Er wog 0,120 Grm., was 0,096, also sehr nahe der angewandten Menge arseniger Säure entspricht.

Es ergiebt sich aus diesem Versuche, dass die verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse des arsensauren und antimons. Natrons sich sehr gut zur Trennung des Antimons vom Arsen, und somit auch zur Reinigung des käuflichen Antimons vom Arsen benutzen lassen. Man verfuhr hierbei wie folgt: Käufliches Antimon wurde mit 1/4 seines Gewichts Arsen zusammengeschmolzen, der gepulverte Regulus mit 1 1/4 Th. rohem salpetersaurem Natron (Chilisalpeter) und 1/2 Th. kohlensaurem Natron vermischt, zum schwachen Glühen erhitzt und die Masse mit Wasser ausgelaugt. Das zurückbleibende antimonsaure Natron wurde nach dem Trocknen mit seinem halben Gewicht Cremor tartari zusammengeschmolzen und dadurch ein sehr schöner weisser Regulus erhalten, der vor dem Löthrohre nicht den geringsten Arsengeruch zu erkennen gab und durch die Leichtigkeit, womit er von selbst zu verbrennen fortfuhr, ausgezeichnet war. In dem auf solche Weise erhaltenen arsenfreien Antimon fand man auch weder Natrium noch Kalium, während das letztere Metall meist angetroffen wird, wenn man das Antimon durch Reduction aus antimonsaurem Kali darstellt. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI. S. 236—238.*)

Kleine Mittheilungen.

Wirkung des Chlors auf Anilinsäure, nach Stenhouse. Es ist in den meisten Lehrbüchern der Chemie angegeben, dass die Anilinsäure von Chlor nicht angegriffen werde. Diese Angabe ist nicht richtig. Behandelt man eine Lösung von Anilinsäure mit einem Gemische von chlorsaurem Kali und Salzsäure, so bildet sich kein Chlorpikrin, die Anilinsäure verwandelt sich sehr schnell in Chloranilin.

Wenn man einen Strom von Chlorgas in eine heiss gesättigte Lösung von Anilinsäure leitet, so geht die Säure nach mehrere Tage lang fortgesetzter Behandlung in Chloranilin über. Kocht man Anilinsäure mit Chlorkalk, so entweicht kein Chlorpikrin, die Flüssigkeit wird braun, und wenn man sie nun mit Salzsäure sättigt, so fällt eine flockige Materie nieder, die sich zu einem gelblichen Harze zusammenzieht.

Diese Wirkung des Chlors kann daher benützt werden, um Anilinsäure von Chrysamminsäure, Oxypikrinsäure oder Nitropikrinsäure zu unterscheiden, da die Gegenwart der letzteren in geringster Menge dabei sogleich durch die Bildung von Chloropikrin verrathen wird. (*Phil. Mag. Journ. of Sc. Vol.* 33. p. 231.)

Aetzflüssigkeit für Kupfer u. Stahl, nach R. Böhme u. H. Schwarz. Als Aetzflüssigkeit für Kupfer dient ein Gemisch aus 10 Th. rauchender Salzsäure (40 p. c. trockne Säure haltend), mit 70 Th. Wasser, dem man 2 Th. chlorsaures Kali in 20 Th. Wasser gelöst hinzusetzt. Diese Flüssigkeit wird je nach Bedarf mit 100 — 200 Th. Wasser verdünnt. Als Aetzflüssigkeit für Stahl dient eine Lösung von 2 Th. Iod und 5 Th. Iodkalium in 40 Th. Wasser. Sie wird nach Bedarf mit 40 Th. Wasser verdünnt. Längere Dauer der Einwirkung und stärkere Flüssigkeiten bringen die tieferen Töne hervor. Die so erzeugten Linien sind sehr tief, ungemein scharf, haben ganz gerade Ränder, und selbst die feinsten, mit der Liniirmaschine dicht neben einander gezogenen Linien fliessen nicht in einander. Die Temperatur ist unwesentlich, wenn sie sich in den gewöhnlichen Gränzen hält. Wegen der langsamen Einwirkung braucht man sich nicht zu übereilen. Die gebrauchte Flüssigkeit ist wegen des hohen Preises des Iods nicht wegzuwerfen, sondern mit etwas kohlensaurem Kali zu versehen, abzufiltriren und durch Zusatz von etwas Chlorwasser wieder wirksam zu machen. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI. S.* 63.)

Bestandtheile von Schmiedeeisen, welches durch Cementation aus Gusseisen gewonnen wurde, nach Miller. Durch die Cementation wird sowohl der Gehalt an Kohle als an Kiesel vermindert, doch bleibt der Gehalt an beiden noch grösser als in gutem Staheisen. Es scheint, dass der in Säuren unlösliche Theil der Kohle vor wie nach der Umwandlung des Eisens in dehnbares Eisen sich gleich bleibt, so dass sich jene Verminderung der Kohle nur auf den Theil erstreckt, welcher chemisch mit dem Eisen verbunden ist. (*Chem. Gaz.* 1848. p. 349.)

Pharmacie.

Darstellung des Chloroforms, nach Pierloz-Feldmann, und Zersetzungsproducte desselben nach Morson.

I. Pierloz Feldmann, Pharmaceut zu Liège, empfiehlt als die wohlfeilste Bereitungsweise des Chloroforms das in Folgendem beschriebene Verfahren, welches im Wesentlichen durch die Anwendung des salzsauren Aethers C_4 H_5 Cl von den bekannten Darstellungsmethoden abweicht. Man destillirt ein Gemisch von:

Aethylchlorür (C_4 H_5 Cl)	8 Unzen	= 250 Grm.
Alkohol von 39°	4 Unzen	= 125 Grm.
Trocknem alkal. Chorkalk	4 Pfund	= 2 Kilogrm.
Wasser	8 Pfund	= 4 Kilogrm.

Aus dem Destillate scheidet man das Chloroform nach den ge-

wöhnlichen Methoden ab. Man erhält von den angegebenen Quantitäten zwei und eine halbe Unze — 90 Grm. Chloroform, mit einem Kostenaufwande von 2 Frc. 15 Cent.

Die vom Chloroform abgehobene Flüssigkeit wendet man bei späteren Bereitungen wieder an, weil sie noch Weingeist und salzsauren Aether enthält. Man fügt in der Folge aus demselben Grunde nur die Hälfte von der oben vorgeschriebenen Menge Weingeist und salzsauren Aethers zu 4 Pfd. Chlorkalk hinzu, wodurch den Preis fast um die Hälfte erniedrigt wird. Der Vorgang bei dieser Bereitungsweise scheint nach dem Verf. folgender zu sein: $C_4 H_5 Cl + C_4 H_6 O_2 + 8 (CaO, Cl O + Ca Cl) = C_2 H Cl_3 + 3 (CaO, C_2 H O_3) + 5 Ca Cl + 6 HO + H Cl$. Wonach sich als wesentliche Producte des Gemisches vom Aethylchlorür und Alkohol u. Chlorkalk bilden müssten: Chloroform, Ameisensäure, Chlorcalcium, Wasser u. Salzsäure. Die Ameisensäure wird durch den Ueberschuss des Chlorkalks weiter in Kohlensäure verwandelt. Die grössere Ausbeute, die man nach diesem Verfahren erhält, soll nach dem Verf. darin begründet sein, dass die Salzsäure des salzsauren Aethyloxyds auf den Chlorkalk einwirkt, und die unterchlorige Säure oder das Chlor des Chlorkalks im Ausscheidungsmomente energischer auf den Weingeist reagirt. Diese Erklärung stützt der Verf. auf die Thatsache, dass man bei Behandlung von salzsaurem Aether mit unterchlorigsaurem Kalk sogleich den Geruch nach Chloroform bemerkt.

II. Es sei hierbei noch einer Angabe von T. H. R. Morson gedacht, dass sich das Chloroform unter Umständen von selbst zersetzen soll. Eine solche Zersetzung kann dann allerdings den Nachtheil mit sich bringen, dass die Wirkungen des Chloroforms irriger Weise in Verruf kommen. Luft und Licht scheinen vorzugsweise eine solche Zersetzung des Chloroforms zu bedingen, wenigstens findet man, wenn Gefässe, die nur noch wenig Chloroform enthalten, im Sonnenlichte stehen, freies Chlor, Salzsäure, und somit jedenfalls noch andere Zersetzungsproducte. Wenn das Chloroform unter Wasser aufbewahrt wird, findet diese Zersetzung nicht statt. (I. *Journ. de Chim. méd.* 3. *Sér. T. IV. p.* 309—310.) — II. *Pharmac. Journ. and transact. Vol. VIII. p.* 69.)

Bericht über ein Verfahren zur Begünstigung der Fortpflanzung der Blutegel, von J. Sparks.

J. Sparks, Mitglied der grossbritannischen pharmaceutischen Societät, berichtet in einem Briefe aus Kuratschi (engl. Provinz Sind) vom 1. Aug. 1846 über eine eigenthümliche Behandlungsweise, die Fortpflanzung der Blutegel zu begünstigen, welche er bei den Eingeborenen der Provinz Sind kennen lernte. Man nimmt etwa ein Dutzend gesunder Bluegel, lässt sie sich an einem gesunden Manne voll saugen und setzt sie dann in ein irdenes Gefäss, dessen sich die Eingebornen gewöhnlich zum Wassertragen bedienen. Ein solches

Gefäss fasst ungefähr zwei Gallonen. Man füllt dieses zu zwei Drittel mit Erde und schwarzem getrocknetem Thon, den man aus einem Flussbette holt, und mengt noch vier Hände voll trocknen Kuhmistes oder Ziegenmistes, zwei Hände voll trockner Blätter des indischen Hanfs und 2 Unzen Asa foetida dazu. Hiernach füllt man das Gefäss bis 3 Zoll unter den Rand mit Wasser und rührt den Inhalt vorsichtig durcheinander. Das Gefäss wird nun mittels eines irdenen Deckels, den man mit einem Kitt aus Thon und trocknen Kuhmist aufkittet, verschlossen und in den Schatten gestellt. Nach Verlauf von ungefähr vier Wochen zerschlägt man das Gefäss. Man findet in dem Thone etwa dreissig Cocons von schwammiger Substanz und der Grösse eines Amselei's. Die Cocons werden nun vorsichtig geöffnet, man findet im Innern eine Eiweisssubstanz, in der ungefähr 10 bis 12 junge Blutegel schwimmen, welche man in ein kleines Gefäss bringt. In diesem lässt man sie 10 Tage lang, oder noch länger, während sie Wasser mit Zucker bekommen. Später ernährt man sie mit Menschenblut, worauf sie nach 2—3 Monaten zum Saugen tauglich sein sollen. Die Mutterblutegel, welche diese Cocons geliefert haben, werden aus dem Thone herausgenommen, in Wasser gesetzt, und sind nach einigen Tagen geeignet, entweder zum Saugen oder zu einer neuen Zucht angewandt zu werden. Es wird behauptet, dass die Wunden von Blutegeln, welche auf solche Weise erzeugt wurden, besonders gut heilen und niemals eitern. (*Journ. de Chim. méd.* 3. *Sér. T. IV. p.* 331—332.)

Kleine Mittheilungen.

Schweflige Säure in der Salzsäure, nach Th. Savory. Der Verf. hat in der rohen Salzsäure einen sehr bedeutenden Gehalt an schwefliger Säure gefunden. Sie machte in zwei verschiedenen käuflichen Säuren 7 u. 10 p. c. aus. Wo man sich in pharmaceutischen Laboratorien der Salzsäure zur Entwickelung von Kohlensäure für kohlensaure Wasser bedient, ist diese Verunreinigung, die auch schon früher beobachtet ist, so von Graham, besonders zu berücksichtigen. Der Verf. fand eine mit solcher Säure entwickelte Kohlensäure stark mit schwefliger Säure verunreinigt. (*Pharmac. Journ. and transact. Vol. VIII. p.* 135.)

Mittel gegen Cholera, n. J. Booker. Nach J. Booker, Esq. H. B. M's Vice-Cons. zu Cronstadt, hat die folgenden Verhaltungsmaassregeln bei Cholera angegeben, welche, wenn sie sogleich bei dem ersten Anfalle von der Krankheit angewendet werden, sehr erfolgreich sein sollen. Man nimmt zunächst etwas von einem stimulirenden Branntwein mit Pfeffermünze und einigen Tropfen Laudanum, bedeckt sich so warm als möglich, um Schweiss hervorzurufen, und erwärmt die Glieder mit heissen Material, Wasser, Kleie, Salz, oder selbst Sand, während man die ganze Magengegend mit einem Senfpflaster bedeckt. Kommt der Kranke in Schweiss und wird der Puls wieder hergestellt, so kann man denselben als gerettet betrachten, anderenfalls bleibt nicht viel Hoffnung. (*Pharmac. Journ. and transact. Vol. XIII. p.* 135.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld in Leipzig.

Pharmaceutisches Central-Blatt.

15. November 1848. № 52.

Redaction: Dr. W. Knop.

Chemie.

Ueber die Verbreitung der Kieselerde im Thierreiche, von Gorup-Besanez.

Der Verf. hat vor zwei Jahren nachgewiesen, dass die Federn mancher grosser Vögel eine verhältnissmässig grosse Menge Kieselerde in ihrer Asche enthalten. Henneberg hat die Kieselerde bald nachher auch im Hühnerblute gefunden und das Vorkommen derselben in den Federn bestätigt. Die Zahlen, welche Henneberg angab, sind geringer als die des Verf., was darin begründet ist, dass Henneberg die ganzen Federn lufttrocken verbrannte, während der Verf. bei 115—120° getrocknete Federfahnen einäscherte, und den weniger kieselsäurereichen Kiel nebst dem Marke absonderte. Der Verf. hat seine Untersuchungen jetzt weiter auf die Ermittelung des Einflusses ausgedehnt, den Species, Nahrung, Alter und andere Umstände auf den Kieselsäuregehalt der Federn und Haare haben. Bei den Federn der grösseren Vögel wurde nur die Fahne, bei den Federn von kleinen Vögeln auch der Kiel, so weit er befiedert ist, mit verbrannt. Mit einigen Ausnahmen wurde die Kieselsäure auf folgende Weise bestimmt. Die Federn wurden sorgfältig gereinigt und bei 120° getrocknet, dann im Platintiegel verbrannt. Die Asche wurde gewogen, mit Salzsäure behandelt, zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit Salzsäure befeuchtet, mit heissem Wasser behandelt, und die rückständige Kieselerde auf einem kleinen feinen Filter, dessen Aschengehalt ein für allemal bestimmt war, gesammelt,

getrocknet, geglüht und gewogen. Sie wurde auf diese Weise immer schön weiss erhalten, doch konnte wegen der geringen Menge die Probe mit kohlensaurem Natron vor dem Löthrohre selten angestellt werden.

Die erhaltenen Resultate, d. h. die Procente an Asche und Kieselerde, welche bei 120° getrocknete Substanz enthält, sind in folgender Tabelle nebst dem Procentgehalte der Asche an Kieselerde zusammengestellt.

	Procente Asche.	Procente Kieselerde.	Proc. Kieselerde in der Asche.
Falco nisus, Sperber.			
Graue und braune Schwungfedern	2,70	0,87	32,35
Falco buteo, Mäusebussard.			
Schwungfedern 1. Ordnung	2,19	0,51	23,00
Jüngere u. zartere Flügelfedern	1,18	0,41	35,00
Bauch- und Brustfedern	0,75	Spur	Spur
Falco lagopus, rauhfüssiger Falke.			
Schwarze und weisse Schwungfedern 1. Ordnung	2,14	0,61	25,50
Strix flammea, Schleiereule (altes Thier).			
Braune, gelb u. weiss gefleckte Schwungfedern 1. Ordnung	5,14	2,52	49,00
Schwungfedern 2. Ordnung	2,26	1,01	44,00
Bauchfedern	1,35	0,54	40,00
Strix aluco, Waldkauz.			
Schwungfedern 1. Ordnung	1,41	0,39	27,70
Schwanz- und Bauchfedern	1,62	0,46	29,40
Cypselus apus, Thurmschwalbe.			
Die meisten Federn	4,45	1,21	27,20
Hirundo urbica, Hausschwalbe.			
Beinahe alle Federn	1,65	0,47	28,50
Turdus musicus, Singdrossel.			
Schwung-, Schwanz- u. Bauchfedern	1,56	0,39	25,00
Turdus pilaris, Krammetsvogel.			
Federn von allen Sorten	1,77	0,26	15,00
Corvus frugilegus, Saatkrähe.			
Schwungfedern 1. Ordnung	4,00	1,70	42,60
Schwungfedern 2. Ordnung	3,37	1,66	50,00
Bauch- und Brustfedern	4,83	1,95	38,60
Corvus pica, Elster (junges Thier).			
Schwarze Schwungfedern 1. Ordnung	2,30	0,74	32,10
Corvus cornix, Nebelkrähe (sehr jung, blos mit Fleisch ernährt).			
Flügel- und Schwanzfedern	1,41	Spur	Spur
Dieselben	1,62	0,11	6,90
Fringilla domestica, Sperling.			
Alle Federn	2,12	0,85	40,10

	Procente Asche.	Procente Kieselerde.	Proc. Kieselerde in der Asche.
Fringilla spinus, Zeisig.			
Alle Federn	2,11	0,52	25,00
Coracias garrula, Blauracke.			
Schwungfedern 1. Ordnung	2,43	0,79	33,40
Alcedo ispida, Eisvogel.			
Alle Schwung- u. Schwanzfedern	0,99	0,09	10,00
Picus viridis, Grünspecht (altes Thier).			
Flügeldecken	2,19	0,62	28,50
Dieselben	2,15	0,76	35,40
Schwanzfedern	2,41	0,93	38,40
Picus virides, Grünspecht (junges Thier).			
Alle Schwung- u. Schwanzfedern	1,65	0,32	19,23
Columba domestica, Haustaube (altes Th.)			
Schwungfedern 1. Ordnung	2,37	0,59	25,00
Columba domestica, Haustaube (jung. Th).			
Schwungfedern 1. Ordnung	0,89	Spur	Spur
Federn aller Arten desselben Thieres	0,86	Spur	Spur
Tetrao tetrix, Birkhahn.			
Schwungfedern	1,01	0,32	33,30
Perdix cinerea, Rebhuhn.			
Schwung-, Schwanz- u. Bauchfedern	3,79	2,47	65,00
Gallus domesticus, Haushahn.			
Schwungfedern 1. Ordnung	7,43	3,71	50,00
Schwungfedern 2. Ordnung	1,76	0,26	15,00
Schwanz-, eigentliche Hahnenfedern	4,18	1,19	28,60
Meleagris gallopavo, Truthahn.			
Schwungfedern 1. Ordnung	6,79	1,69	25,00
Schwungfedern 2. Ordnung	2,76	0,89	32,30
Bauch-, Brust- und Halsfedern	3,75	0,83	22,30
Ardea cinerea, gemeiner Fischreiher.			
Schwungfedern 1. Ordnung	2,06	0,28	13,63
Ardea garcetta, weisser Reiher.			
Schwung- und Schulterfedern	1,07	0,19	18,20
Ardea nycticorax, Nachtrabe.			
Schwungfedern 1. Ordnung	2,04	0,29	14,28
Gallinula chloropus, Rohrhuhn.			
Schwungfedern	4,19	1,49	35,70
Pelecanus onocrotalus, Kropfgans.			
Schwungfedern	5,45	0,53	9,72
Larus canus, Sturmmöve.			
Schwungfedern	1,25	Spur	Spur
Diomedea exulans, Albatross.			
Weisse zarte Federn	2,43	0,25	10,41
Anas boschas, wilde Ente.			
Bauch- u. kleinste Schwungfedern	1,10	Spur	Spur.

(Die dritte dieser Columnen ist nach den ursprünglich gefundenen, nicht nach den hier aufgenommenen abbrev. Zahlen der beiden ersten berechnet.)

Einfluss der Nahrung. Vergleicht man die Mengen der Asche und Kieselsäure mit Berücksichtigung der natürlichen Familien, so scheinen sich keine besonderen Beziehungen herauszustellen. Anders verhält sich dieses, wenn man die Vögel, deren Federn untersucht wurden, nach ihrer Nahrung ordnet. Aus der unten zusammengestellten Tabelle, in welcher eine solche Anordnung getroffen ist, geht hervor, dass die Quantitäten an Asche und Kieselsäure bei den Granivoren am grössten, und dass die Kieselerde bei den Wasservögeln am geringsten ist. Der Verf. sucht dieses aus dem Umstande zu erklären, dass die Körnerfrüchte im Allgemeinen sehr reich an Kieselerde seien, da nach Johnston's Analysen die Weizenasche 34, die Gerste 50, der Hafer 76 p. c. Kieselerde enthalten soll. (Wir müssen indessen hierbei bemerken, dass ein bedeutender Kieselsäuregehalt sich bisher bei den Getreidearten nur in den von den Blumenspelzen bedeckten Körnern, wie Hafer, Gerste, und nach den in Giessen u. Leipzig angestellten Analysen, der Angabe Johnstons, wenn dessen Analyse sich auf den gewöhnlichen Weizen bezieht, widersprechend, nicht im Weizen gefunden hat, da der Kieselerdegehalt aller jener Gewächse im Wesentlichen den Blatt- und Halmtheilen angehört. Ferner verschlucken bekanntlich sehr viele Vögel neben ihrer Nahrung eine grosse Menge Sand und kleine Steine, welches Material bei dem stetigen Vorhandensein im Magen solcher Vögel gewiss auch fähig ist, in längerer Zeit Kieselsäure in einem löslichen Zustande zu liefern. D. Red.)

Bemerkenswerth ist nach dem Verf. der Umstand, dass bei den, gemischte Nahrung geniessenden Vögeln die Kieselerde da vorwiegend erscheint, wo wenigstens vorzugsweise Körner zur Nahrung dienen, wie dies für die Elster, den Sperling und den Papagei gilt, während beim Rohrhuhn die zuweilen sehr kieselerdereichen Wasserpflanzen in Betracht kommen. Ganz besonders auffallend giebt sich der Einfluss der Nahrung bei der Nebelkrähe zu erkennen, die ausschliesslich mit Fleisch gefüttert wurde. Wenn wir von dem bedeutenden Kieselerdegehalte der Federn der Schleiereule als eines notorisch alten Thieres absehen, so zeigen sich die bedeutendsten Schwankungen in den Kieselerdeprocenten in der letzten Columne der Tabelle, wie dies wegen der sehr mannichfaltigen Nahrung der hierher gehörigen Vogelspecies auch nicht anders zu erwarten war. Uebrigens darf man nicht übersehen, dass bei einigen Vögeln über Art der Nahrung wenig oder nichts festgestellt ist, und dass wir andererseits die Mengenverhältnisse der Kieselerde in der Nahrung nicht kennen. Aus den hohen Ziffern der Kieselerde bei jenen Vögeln, die vorzugsweise Insecten geniessen, scheint fast hervorzugehen, dass auch letztere Kieselerde enthalten. In der folgenden Tabelle sind die Resultate der oben angeführten Analysen in runden Zahlen nach der Nahrung geordnet.

Nahrung:	Asche in 100 Subst.	Kieselerde in 100 S.	In 100 Asche Kieselerde.
I. Körner, Getreide etc.			
1) Haushahn, *Gallus d.*	7,43	3,71	50,0
2) Truthahn, *Meleagris gallop.*	6,79	1,69	25,0
3) Saatkrähe, *Corvus frugil.*	4,83	1,95	38,0
4) Taube, *Columba dom.*	2,37	0,59	25,0
5) Gans, *Anser domest.*	3,83	1,47	38,0
6) Rebhuhn, *Perdix cin.*	3,79	2,47	65,0
Mittel	4,84	1,98	40,0
II. Fische, Fischeier, Wasserinsecten, Wasserpflanzen.			
1) Sturmmöve, *Larus can.*	1,35	—	—
2) Nachtrabe, *Ardea nyctic.*	2,04	0,29	14,0
3) Fischreiher, *Ardea cin.*	2,06	0,28	13,0
4) Weisser Reiher, *Ardea garc.*	1,07	0,19	18.0
5) Kropfgans, *Pelecanus onoc.*	5,45	0,53	9,0
6) Albatross, *Diomedea exul.*	2,43	0,25	10,0
7) Eisvogel, *Alcedo ispid.*	0,99	0,09	10,0
Mittel	2,41	0,23	10,5
III. Säugethiere, Insecten.			
1) Schleuereule, *Strix flamm.**	2,92	1,35	46,0
2) Waldkauz, *Strix aluco*	1,41	0,39	27,0
3) Mäusebussard, *Falco buteo*	2,19	0,51	23,0
4) Rauchfüssiger Falke, *Falco lagop.*	2,14	0,61	28,0
5) Sperber, *Falco nisus*	2,70	0,87	32,0
6) Nebelkrähe, *Corvus corn.* (m. Fleisch gefüttert)	1,62	0,11	7,0
Mittel	2,16	0,64	27,0
IV. Insecten, Insecteneier, Beeren, Aas etc.			
1) Grünspecht, *Picus virid.*	2,19	0,62	28,0
2) Elster, *Corvus pica*	3,78	1,51	40,0
3) Birkhahn, *Tetrao tetrix*	1,01	0,32	33,0
4) Rohrhuhn, *Gallinula chl.*	4,19	1,49	35,0
5) Thurmschwalbe, *Cypselus ap.*	4,45	1,21	27,0
6) Papagei, *Psittacus*	5,31	1,19	22,0
7) Storch, *Ciconia nigra*	3,04	0,99	31,0
8) Sperling, *Fringilla d.*	2,12	0,85	40,0
9) Zeisig, *Fringilla spinus*	2,11	0,52	25,0
10) Schwalbe, *Hirundo urb.*	1,65	0,47	28,0
11) Singdrossel, *Turdus music.*	1,56	0,39	25,0
12) Blauracke, *Coracias garr.*	2,43	0,79	33,0
13) Wilde Ente, *Anas boschas*	1,10	—	—
14) Krammetsvogel, *Turdus. pil.*	1,77	0,26	15.0
Mittel	2,62	0,75	27,0

* Mittel aus 3 Versuchen.

Zusammensetzung der Mittelwerthe nach der Nahrung:	Asche in 100 Subst.	Kieselerde in 100 S.	In 100 Asche Kieselerde.
Körnernahrung	4,84	1,98	40,0
Fischnahrung	2,41	0,23	10,5
Fleischnahrung	2,16	0,64	27,0
Insecten, Beeren etc.	2,62	0,75	27,0.

In Bezug auf die Asche bemerkt der Verf. noch beiläufig, dass die Asche der Federn von Wasservögeln, die sich von Fischen nähren, am meisten Eisen enthielt; die Phosphorsäure der Asche schien nach unvollständigen Versuchen der Kieselerde umgekehrt proportional zu sein.

Der Einfluss des Alters der Thiere scheint, wie folgende Zahlen zeigen, bedeutend zu sein:

		Asche in 100 Subst.	Kieselerde in 100 Subst.	In 100 Asche Kieselerde.
Picus viridis.	Altes Thier	2,19	0,62	28
	Junges Thier	1.65	0,32	19
Corvus pica.	Altes Thier	3,78	1,51	40
	Junges Thier	2,30	0,74	32
Columba domest.	Altes Thier	2,37	0,59	25
	Junges Thier	0,86	—	—

Einfluss des Alters der Federn. Einem Huhne wurden auf beiden Seiten alle Schwungfedern 1. Ordnung abgeschnitten und dieselben verbrannt. Sie enthielten 2,76 p. c. Asche, hierin 0,55 p. c. Kieselerde, und die Asche selbst 20 p. c. Kieselerde.

Nach zwei Monaten waren neue Federn nachgewachsen, die nun wieder abgeschnitten und verbrannt wurden. Sie gaben 1,12 p. c. Asche, mit einer zweifelhaften Spur Kieselerde.

Ein zweiter derartiger Versuch gab ähnliche Resultate. Schwungfedern von einem Huhne gaben 1,56 p. c. Asche, darin 0,44 p. c. Kieselerde. Die Asche enthielt 28,5 p. c. Kieselerde.

Die nach acht Wochen nachgewachsenen neuen Federn gaben 1,16 p. c. Asche, ohne wägbare Mengen Kieselerde.

Endlich ist noch die Verschiedenheit zu erwähnen, welche durch die **Gattung der Federn** bedingt wird, wie folgende Tabelle zeigt:

	Schwungfed. 1. Ordn.			Schwungfed. 2. Ordn.			Schwanz- u. Bauchfed.		
	Asche in 100 Subst.	Kieselerde in 100 Sbst.	In 100 Asche Kieselerde.	Asche in 100 Subst.	Kieselerde in 100 Sbst.	In 100 Asche Kieselerde.	Asche in 100 Subst.	Kieselerde in 100 Sbst.	In 100 Asche Kieselerde.
1) Schleiereule	5,14	2,52	49	2,26	1,01	44	1,35	0,54	40
2) Waldkauz	1,41	0,39	27	1,37	—	—	1,62	0,46	29
3) Bussard	2,19	0,51	23	1,18	0,41	35	0,75	—	—
4) Grünspecht	2,19	0,62	28	2,15	0,76	35	2,41	0,93	38
5) Saatkrähe	4,00	1,70	42	3,37	1,66	50	4,83	1,95	38
6) Truthahn	6,79	1,69	25	2,76	0,89	32	3,75	0,83	22
7) Haushahn	7,43	3,71	50	1,76	0,26	15	4,18	1,19	28
Mittel	4,16	1,59	35	2,12	0,71	30	2,69	0,84	28

In dem werdenden Knochen, d. h. dem Knorpel, ist die Knochenerde sehr untergeordnet, und in ähnlicher Weise verhält sich die Kieselerde zur werdenden Feder. Wie mit der weiteren Entwickelung des Knochenknorpels immer mehr und mehr anorganische Bestandtheile abgelagert werden, so nimmt auch die Menge der Kieselerde nach und nach in den Federn zu. Dass sie aber in löslicher Form in das Blut gelangt und assimilirt wird, dafür spricht schon die Beobachtung Henneberg's, der die Kieselerde im Wasserauszuge der Asche des Hühnerbluts fand. Es liegt aber nun die Frage nahe, ob die Kieselerde, ähnlich wie Knochenerde, Eisen und andere Bestandtheile im Ei schon enthalten ist, oder ob sie erst bei weiterer Entwickelung des Embryo durch die Nahrung von aussen zugeführt wird? Folgender Versuch dürfte diese Frage der Lösung näher bringen.

Von einem Hühnerei wurde das Eiweiss (geronnen) bei 120° getrocknet und verbrannt. Es enthielt 4,77 p. c. Asche mit kohlensauren Salzen.

Das Eigelb wurde durch Behandlung mit Alkohol und Aether vom Eieröl getrennt, bei 120° C. getrocknet und ebenfalls verbrannt. Es enthielt 4,21 p. c. Asche, darin keine nachweisbare Kieselerde, aber sehr viel Eisen, während die Asche vom Eiweiss eisenfrei war.

Da nun der Vogelembryo in der Regel bereits Spuren von Befiederung zeigt, so scheint es fast, als könnten die jüngsten Flaumfedern ohne Mitwirkung der Kieselerde entstehen, und sei dieselbe nur zur weiteren Entwickelung der Feder nothwendig.

Versuche, die der Verf. über Assimilation der Kieselerde im Organismus der Vögel anstellte, sprechen jedenfalls dafür, dass nicht alle Kieselerde der Nahrung mit den Excrementen wieder davon geht, sondern ein Theil davon im Organismus zurückbleibt und assimilirt wird. Solche Versuche hat der Verf. mit Tauben angestellt, die in einem Behälter eingesperrt waren, in dem man alle Excremente sammeln konnte. Die Thiere wurden bei einem Versuche erst mit Hirse, bei Fortsetzung des Versuchs mit Milch und Milchbrot, in anderen Versuchen blos mit Milch und Milchbrot ernährt. In Bezug auf die Einzelnheiten müssen wir auf das Original verweisen.

Nicht uninteressant ist die Bemerkung des Verf., dass die Asche von Vogelfedern nach vielen Vorschriften einen Bestandtheil des Polirpulvers ausmacht, wenn man sich erinnert, wie der Kieselerdegehalt so manches Material zum Poliren tauglich macht, z. B. den Schaft der Equisetumarten.

Die Aschen von Haaren wurden meist auf dieselbe Weise wie die von Federn untersucht; nur bei der Wolle, die man nicht mechanisch von allen fremdartigen Beimengungen reinigen konnte, wurde das von Fresenius vorgeschlagene folgende Verfahren angewandt. Die Wolle wurde zu Asche verbrannt, mit Salzsäure erwärmt, zur Trockne verdampft, in salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und auf einem gewogenen starken Filter gesammelt. Der Rückstand (Kieselerde, Sand und Kohle) wurde dann mit rei-

ner Kalilauge gekocht, filtrirt und im Filtrate die Kieselerde durch Salzsäure ausgeschieden u. s. w. Die erhaltenen Resulte sind folgende:

Haare, von	Procente Asche.	Procente Kieselerde.	Proc. Kieselerde in der Asche.
Lepus cuniculus, Kaninchen. Weisse Haare	2,88	0,34	11,80
Bos Taurus	4,83	0,52	10,80
Equus Caballus. Schwarze Haare	1,46	0,21	14,60
Cervus capreolus, Reh. Grauweisse H.	7,11	0,57	8,10
Capra Hircus, Bock. Schw. Barthaare	1,95	0,18	9,37
Canis familiaris, Hund. Gelbe Haare	2,25	0,28	12,50
Ovis Aries, Schaf	3,23	0,29	8,28
Cavia cobaja, Meerschweinchen	1,31	0,12	9,37
Menschen. Braune Haare	1,57	0,22	13,59
Barthaare von demselben Individuum	0,92	Spur	Spur
Weisse (graue)	1,20	0,11	9,52
Dieselben (rothgelbe, flockige Asche)	—	—	10,20
Mittel	2,60	0,28	10,80.

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dass auch bei den Haaren der Kieselerdegehalt bedeutender ist, als man bisher angenommen hat, und dass sie constanter (unabhängig von der Nahrung) erscheint, wie bei den Federn. Ihr Verhältniss zu den übrigen Bestandtheilen scheint ein ähnliches zu sein, wie bei den Wasservögeln. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI. S.* 321—342.)

Ueber die Wirkung der Säuren auf Amygdalin, v. Wöhler.

Das Amygdalin spaltet sich unter Einwirkung des Emulsins bekanntlich in Zucker, Blausäure und Bittermandelöl, und ist gewiss eine gepaarte Verbindung. Indessen bleibt es noch zweifelhaft, ob man das Amygdalin geradezu als aus diesen drei Körpern zusammengesetzt betrachten darf, denn es lassen sich die Metamorphosen des Amygdalins eben so wohl erklären, wenn man statt dieser Annahme voraussetzt, dass das Amygdalin eine Verbindung von Benzoylcyanür und Gummi sei, wie folgende Uebersicht zeigt:

Bittermandelöl	$C_{14}\ H_6\ O_2$	Benzoyl	$C_{14}\ H_5$	1 Aeq.
Blausäure	$C_2\ H\ N$	Cyan	$C_2\ N$	1 Aeq.
Zucker	$C_{24}\ H_{20}\ O_{20}$	Gummi	$C_{24}\ H_{22}\ O_{22}$	2 Aeq.
Amygdalin	$C_{40}\ H_{27}\ N\ O_{22}$	Amygdalin	$C_{40}\ H_{27}\ N\ O_{22}$	

Nach der letzteren Betrachtung würden bei der Verwandlung die Elemente von 2 At. Wasser vom Gummi an das Benzoylcyanür treten, wodurch aus dem Gummi Zucker und aus dem Cyanbenzoyl Blausäure und Bittermandelöl werden könnte. Beide Ansichten geben über das Verhalten der Säuren zum Amygdalin gleich gut Aufschluss. Die

Producte, welche Wöhler durch Behandeln des Amygdalins mit Salzsäure erhielt, und sich gewiss mit allen stärkeren Säuren werden darstellen lassen, waren Mandelsäure und ein Huminkörper, während der ganze Stickstoffgehalt in Form eines Ammoniumsalzes ausgeschieden wurde, d. h. man erhielt dieselben Körper, welche Blausäure und Gummi oder Zucker an und für sich mit Säuren liefern.

Ein Auflösung von Amygdalin in rauchender Salzsäure färbt sich beim Erwärmen bald gelb und braun und scheidet beim stärkeren Erhitzen eine grosse Menge eines schwarzbraunen, pulverigen Huminkörpers ab. Wird die vom Humin abfiltrirte, braungefärbte Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft, so bleibt eine schwarzbraune, syrupförmige Masse, welche ein Gemenge von Huminsäure, Salmiak und Mandelsäure ist. Durch Aether kann die letztere ausgezogen und in grossen, tafelförmigen Rhomboëdern krystallisirt erhalten werden. Ihre Lösung, mit Braunstein erwärmt, entwickelte sogleich Kohlensäure und Bittermandelöl. Auch zeigte die Analyse, sowohl der Säure als die ihres krystallisirten Silbersalzes, dass sie nichts Anderes als Mandelsäure ist. Nimmt beim Abdampfen die saure Flüssigkeit eine höhere Temperatur als 100° an, so erleidet ein Theil der Mandelsäure, wie auch mit solcher aus Bittermandelwasser dargestellten bestätigt wurde, eine Veränderung, die näher studirt zu werden verdient. Sie wird nämlich amorph und bildet dann zwar mit einer kleinen Menge Wassers eine Auflösung, wird aber daraus durch Zumischung von mehr Wasser in Gestalt eines schweren, gelblichen, geruchlosen Oels gefällt. Aus der mit Aether ausgezogenen Masse konnte eine Menge krystallisirter Salmiak erhalten werden.

Amygdalinsaures Aethyloxyd. Nach der Art und Weise, wie sich hierbei die Mandelsäure bildet, war es nicht unwahrscheinlich, dass man bei Behandlung von Amygdalin und Weingeist mit Salzsäuregas den noch unbekannten Aether der Mandelsäure erhalten würde. Man leitete in ein breiförmiges Gemenge von Weingeist und Amygdalin Salzsäuregas. Die Masse erhitzte sich und das Amygdalin verschwand, ohne dass es später wieder ausschied. Der Gummikörper zeigte sich hierbei nicht, die Flüssigkeit nahm nur eine schwach bräunliche Färbung an. Nach einigen Tagen, und noch mehr auf Zusatz von Aether, schied sich Salmiak aus. Nach Hinzufügen einer grossen Menge Aether schied sich eine wässrige Flüssigkeit ab, die allen Salmiak und keinen Zucker enthielt. Diese wurde noch mit Aether geschüttelt, worauf man die ätherischen Lösungen destillirte. Es hinterblieb ein brauner Syrup, der bei Zusatz von Wasser als eine schwere Flüssigkeit niedersank, welche zwar nicht weiter untersucht wurde, aber schon wegen der von der obigen abweichenden Verwandlungsweise nicht der Aether der Mandelsäure, sondern sehr wahrscheinlich der Aether der Amygdalinsäure war, der dadurch entstand, dass der Zucker oder das Gummi im Amygdalin unverändert mit der sich bildenden Mandelsäure in Verbindung blieb, denn die Zusammensetzung der Amygdalinsäure C_{40} H_{26} O_{24} + HO ist der folgenden Summe gleich:

1 Aeq. Bittermandelöl $C_{14}H_6O_2$ } wasserfreie Mandelsäure
1 Aeq. Ameisensäure $C_2 H O_3$ }
2 Aeq. Zucker . . . . $C_{24}H_{20}O_{20}$.

Der Amygdalinsäureäther ist nicht oder nur wenig ohne Zersetzung flüchtig, mischt sich nicht mit Wasser, löst sich darin in merklicher Menge, besonders in der Wärme, und in diesem Falle unter Zersetzung auf. Er hat einen bitteren zusammenziehenden Geschmack. So wie er hier erhalten wurde, hatte er durch Zersetzung eine braune Farbe angenommen. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI. S.* 238—242.)

Untersuchung über das Verhalten der Weinsäure und Paraweinsäure in höherer Temperatur, von Ch. Gerhardt und A. Laurent.

(Unveränderte Formeln der Verf.)

Nach Frémy bildet die erhitzte Weinsäure zwei im Wassergehalte und in der Sättigungscapacität von der Weinsäure verschiedene Säuren, bevor sie ihr Wasser vollständig verliert. Laurent und Gerhardt finden dagegen, dass sich die Weinsäure, ohne an Gewicht zu verlieren und somit bei unveränderter Zusammensetzung verwandeln kann. Erhitzt man z. B. etwa ein Gramm Weinsäure vorsichtig so weit, dass die Säure ins Schmelzen geräth, ohne diese Temperatur zu überschreiten, so hat die Säure noch nicht ein Tausendstel ihres Gewichtes verloren, während die Säure in ein Gemenge zweier mit der Weinsäure isomeren Säuren übergegangen ist.

Die eine dieser Säuren, welche Frémy mit der unveränderten Weinsäure verwechselt hat, hat dieselbe Sättigungscapacität wie diese. Die Verff. nennen diese Säure Metaweinsäure. Sie bildet, ebenso wie die Weinsäure, krystallisirbare Salze, welche sich von den weinsauren Salzen durch ihre Form und grosse Auflöslichkeit unterscheiden. Das zweifach-saure Salz dieser Säure mit Ammoniak $C_4 H_5 Am O_6$ und das neutrale Kalksalz $C_4 H_4 Ca_2 O_6 + 4 HO$ sind in dieser Beziehung vorzugsweise merkwürdig. Da man unter dem Mikroskope beobachten kann, dass der metaweinsaure Kalk hemiëdrisch erscheint, so ist es wahrscheinlich, dass die Metaweinsäure und ihre Salze sich zu polarisirtem Lichte wie Weinsäure und deren Salze verhalten. Durch anhaltendes Kochen verwandeln sich die ersteren Körper in die letzteren.

Die zweite Säure, welche die Verff. Isoweinsäure nennen, bildet sich in grösserer oder geringerer Menge, je nachdem man die Weinsäure längere oder kürzere Zeit geschmolzen hat. Sie ist dadurch merkwürdig, dass ihre neutralen Salze dieselbe Zusammensetzung, wie die zweifach-weinsauren Salze haben. In dieser Modification hat die Weinsäure daher ihre Sättigungscapacität, nicht ihre Zusammensetzung verändert.

Wenn man die Lösung des neutralen isoweinsauren Kalks $C_4 H_3 Ca O_6$, eines ausserordentlich leicht löslichen und nicht krystallisirbaren Salzes, erhitzt, so wird sie sauer, indem sich das darin gelöste Salz in neutralen krystallisirbaren metaweinsauren Kalk und Metaweinsäure verwandelt. Ebenso verwandelt sich die Lösung des isoweinsauren Ammoniaks in der Hitze in zweifach-metaweinsaures, ohne Ammoniak in Freiheit zu setzen, d. h. eben: es sind diese beiden Salze isomer = $C_4 H_5 Am O_6$. Auffallend ist es, dass der Isomerismus der Isotartrate und Metatartrate mit den Tartraten eine Umsetzung der Molecule der ersteren beiden in das der Tartrate unter dem Einflusse der Wärme, welchem sie ihre Entstehung verdanken, gestattet, wenn die Umstände modificirt werden.

Wenn man nämlich die Weinsäure, statt sie zu schmelzen, so weit erhitzt, dass Wasser entweicht und die Säure anfängt, sich aufzublähen, so verwandelt sie sich in eine Säure, welche die Elemente $C_4 H_4 O_5$, d. i. Weinsäure — 1 Aeq. Wasser enthält. Diese Säure ist nun offenbar dieselbe, welche von Braconnot beschrieben und von Frémy Tartrelsäure benannt wurde. Sie ist in Wasser leicht löslich, zerfliesslich.

Die Reactionen dieser Säure sind bemerkenswerth. Die Unauflöslichkeit ihres Kalksalzes $C_4 H_3 Ca O_5$ ist so gross, dass sie noch einen Niederschlag in einer Lösung von essigsaurem Kalk hervorbringt, die so verdünnt ist, dass metaweinsaure Salze keinen Niederschlag mehr darin erzeugen. Sättigt man dagegen die Säure zuerst mit Ammoniak, so wird durch essigsauren Kalk nichts mehr gefällt, selbst wenn die Lösung sehr concentrirt ist. Es beruht dieses darauf, dass stärkere Basen, Alkalien, die Tartrelsäure Braconnot's und Frémy's sogleich in Isoweinsäure verwandeln, deren Kalksalz leicht löslich ist, und man kann dieses Verhalten benutzen, um sehr reine isoweinsaure Salze zu erhalten.

Dieser Versuch ist dadurch interessant, dass er beweist, wie die Sättigungscapacität einer Säure (man vergl. No. 51. S. 818 oben) unverändert bleibt, ungeachtet der Assimilation von Wasser, und zwar hier einer solchen Säure, welche genau die Zusammensetzung der vermeintlichen wasserfreien Weinsäure hat, wodurch man nach den dualistischen Principien zu dem Schlusse geführt werden würde, dass die wasserfreie Weinsäure zugleich eine wasserfreie und wasserhaltige Säure sein müsste. Die Verff. erklären es daher für einen Irrthum, zu dem die dualistischen Lehren führen, wenn man das sogenannte Hydratwasser als Ursache der Sättigungscapacität ansieht.

Auch hinsichtlich der folgenden Angaben Frémy's stimmen die Verff. nicht mit ihm ein. Nach letzterem Chemiker verwandelt sich die Weinsäure, die bis zum Aufblähen erhitzt wurde (dessen Tartrelsäure) in unlösliche wasserfreie Säure, aus dem Grunde, weil sie ihr Wasser verloren hat. Dieses beruht nach Laurent und Gerhardt blos auf Umsetzung durch Isomerismus, wie sie es mittels der Wage nachgewiesen haben. Auch steht diese Thatsache nicht so isolirt da; man erinnere sich nur unter anderen der beiden Modi-

ficationen des metaphosphorsauren Natrons, wovon die eine leicht löslich, zerfliesslich, die andere unlöslich in Wasser ist. Ebenso verhält es sich mit den beiden Anhydriden der Weinsäure.

Auch bei Untersuchung der Paraweinsäure haben die Verff. eine Reihe ähnlicher Modificationen, wie bei der Weinsäure gefunden. (*Compt. rend. T. XXVII. p.* 318—321.)

Beschreibung einer neu aufgefundenen Meteoreisenmasse, von Prof. G. Troost.

Der Staat Tennessee ist auffallend reich an Aërolithen. Der erste Fall einer Meteormasse wurde am 9. Mai 1827 von verschiedenen Bewohnern von Nashville beobachtet. Ein zweiter Fall wurde am 1. August 1835 von mehreren Personen in der Dickson-County beobachtet, und ausserdem sind im Staate Tennessee bereits noch acht Aërolithe aufgefunden worden, zu welchen nun noch ein elfter, kürzlich in der Buttlerford-County bei Murfreesboro aufgefundener vom Verf. hinzugezählt wird.

Der Fall dieser Masse ist unbekannt. Sie wurde von Leuten, die nach Gold und Silber suchten, gefunden, und im Glauben, dass sie dergleichen Metalle enthalte, lange Zeit verborgen gehalten, bis man fand, dass sie nur Eisen war, dessen Ursprung, wie es oft bei meteorischem Eisen der Fall gewesen ist, von denen, welche es fanden, nicht geahnet wurde.

So wie die Masse zuerst in des Verf. Hände kam, hatte sie ein Gewicht von 19 Pfunden (es war nur ein sehr kleines Stück abgemeisselt). Sie war von ovaler Form und mit einer etwa zwei Millimeter dicken Schicht einer Masse, die das Ansehen eines Brauneisensteins hatte, bekleidet, von welcher hier und da der metallische Kern entblösst war. Das Metall hat die gewöhnliche Eisenfarbe, ist von krystallinischem Bruche und sehr dehnbar. Das Exemplar, welches der Verf. in seiner Sammlung davon hat, zeigt die Widmannstät'schen Figuren ausserordentlich deutlich. Es scheint sehr reines Eisen zu sein, auf den beim Zersägen hervorgetretenen Flächen finden sich nur einige fremdartige Massen, von welchen die grösste etwa ³/₄ Zoll Durchmesser hat; sie scheint aus Magnetkies zu bestehen. Dieses Meteoreisen enthält ungefähr 96,00 Eisen, 2,40 Nickel und 1,60 einer nicht untersuchten Substanz. (*Sillim. americ. Journ.* 2. *Ser. Vol. V. p.* 351—352.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Farbstoffe der Krappwurzel, von Higgin. Nach Higgin sind neben dem Alizarin auch das Xanthin und Rubiacin von wesentlicher Bedeutung beim Färben, wenigstens unter gewissen Umständen, welche die gewöhnliche Art der Krappfärberei mit sich bringt. Jene beiden Stoffe wirken allerdings nicht direct,

sondern sie verwandeln sich erst in Alizarin, das sich dann mit der Beize verbindet. Ein stickstoffhaltiger Bestandtheil der Krappwurzel soll nach Art der Fermente das Xanthin in Rubiacin und dieses in Alizarin umwandeln; der ganze Farbstoff der Wurzel stammt daher vielleicht ursprünglich vom Xanthin. (*Chem. Gaz.* 1848. *p.* 354.)

Ueber natürliches kohlensaures Ammoniak, von Ulex. Man hat in einem Guano-Lager an der Westküste von Patagonien so bedeutende Quantitäten von kohlensaurem Ammoniak gefunden, dass einem Handlungshause zu Hamburg vor einiger Zeit 3000 Pfund davon offerirt wurden. Die beigesandte Probe bildete mehrere Loth schwere krystallinische Stücke, durchscheinend, von gelblicher Farbe mit eingeschlossenen Schmutztheilen. Ausgezeichnet ist bei denselben der Blätterdurchgang nach zwei Richtungen, welcher das Abspalten Zoll langer glasglänzender, rhombischer Säulen mit Leichtigkeit gestattet. Der stumpfe Winkel zweier zusammenstehenden Flächen ist 112°. Die Krystallisation dieses Salzes ist um so merkwürdiger, da sie bei dem doppelt-kohlensauren Ammoniak nur ein einziges Mal beobachtet wurde. Spec. Gew. 1,45; Härte 1,5. Geruch stark und rein ammoniakalisch. In trockner Luft hält sich das Salz bei mittlerer Temperatur unverändert, in feuchter zieht es etwas Feuchtigkeit an, in der Wärme verwittert es. Erhitzt verflüchtigt es sich, ohne erheblichen Rückstand zu hinterlassen. Die Analyse dieser Probe ergab 20,44 Ammoniak, 54,35 Kohlensäure, 21,54 Wasser und 4,67 unlösl. unorganische Bestandtheile, wonach es dasselbe Salz ist, welches Teschemacher in Guanohöhlungen gefunden hat, nämlich: $NH_4O + 2\ CO_2 + HO$. Ueber das Vorkommen ist übrigens nichts Näheres angegeben. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd.* LXVI. S. 44—45.)

Ueber eine Eigenthümlichkeit der gefällten Thonerde, von Phillips. Es ist schon von Wittstein beobachtet worden, dass das lange Zeit unter Wasser aufbewahrte Eisenoxydhydrat seine Löslichkeit in Essigsäure verliert. Ein ähnliches Verhalten hat Phillips bei der Thonerde beobachtet, welche diese Erscheinung nach weit kürzerer Zeit zeigt, als das Eisenoxyd, sie wird indessen nicht krystallinisch. Schon nach zwei Tagen löst Thonerde, die man feucht aufbewahrt hat, sich nicht so schnell mehr in verdünnter Schwefelsäure als eben gefällte. (*Chem. Gaz.* 1848. *p.* 350.)

Copirtinte, nach Ros. Isid. Bean.

Bier	1	Liter
Gallapfel	95	Grm.
Gummi arabicum	32	-
Calcinirtes Eisenvitriol	40	-
Tormentillwurzel	20	-
Lampenruss	10	-
Candis	10	-
Weisser gerein. Zucker	60	-
Gereinigter Honig	5	-

(*Journ. de Chim. méd.* 3. *Sér. T. IV. p.* 303.)

Ueber die Silbergewinnung auf nassem Wege, von Percy. Nach Versuchen von Percy gelingt es, aus Erzen das Gold und Silber mittels eines Gemenges von unterschwefligsaurem und salzsaurem Kalk auf nassem Wege auszuziehen. (Die Anwendung des unterschwefligsauren Kalks ist schon früher von Graham empfohlen. D. Red.) (*Chem. Gaz.* 1848. *p.* 354.)

Pharmacie.

Zur Geschichte der Pharmacie, Bericht von Cap u. Gaultier de Claubry.

Zwei spanische Schriftsteller Quintin Chiarlone und Carlos Mallaina haben in einer Geschichte der Pharmacie manche bemerkenswerthe Nachweisungen über die Entwickelung der Pharmacie in Spanien gegeben, welche um so willkommener sein dürften, als die Schriften arabischer Autoren Spaniens oft citirt, aber bei Weitem nicht mit so viel Nutzen studirt wurden, wie es einem speciellen Studium gelungen sein würde. Der Glanz der Schulen, die sie gestiftet hatten, schien nach ihrem Verschwinden ein immenses Chaos zurückgelassen zu haben, doch kam es hier wie anderweitig nur darauf an, den Fleiss aufzubieten, um aus dem Material der Bibliotheken das, was von Interesse war, auszulesen. Insofern bot auch Spanien eine Fundgrube, deren Schätze von jenen spanischen Autoren zuerst ans Licht gebracht wurden.

Sie haben in ihrer Geschichte der Pharmacie vier Perioden angenommen. Die erste reicht von 640 v. Chr. Geb. bis zum dritten Jahrhunderte, die zweite von hier bis zum 16ten, die dritte vom 16ten bis 19ten Jahrhundert. Die vierte fällt allein ins 19te Jahrhundert. Was die Behandlung ihrer ersten Periode anbetrifft, so umfasst sie der allgemeinen Geschichte der Wissenschaften schon bekanntere Gegenstände, die, so weit sie hier einschlagen, schon von anderen Autoren, namentlich in Bezug auf Chemie von Hoefer, und in Bezug auf Pharmacie von Cap in seiner Geschichte der Pharmacie, die so eben herausgegeben wird, ausführlicher abgehandelt sind.

Interessantere Facta findet man in dem Theile, welcher die Geschichte der zweiten Periode enthält. Auf einer im 9ten Jahrhundert zu Sara in Asien gegründeten jüdischen Universität wurden bedeutende Männer gebildet. Ebenso findet man beachtenswerthe Arbeiten von Autoren der arabischen Schulen zu Cordova, Sevilla, Murcia, Sarragossa und Toledo. So weiss man, dass Abenzoar, der im 12ten Jahrhunderte lebte, auf eine eigenthümliche Weise die Heilkräfte der Syrupe und Electuarien und der einfachen Arzneimittel zu erforschen, so wie andere zusammenzusetzen suchte.

Bubacar hat im 14ten Jahrhunderte unter dem Titel: *Liber secretorum*, ein Buch geschrieben, in welchem er von einem Salze des Harns redet, so wie von einer Art Luna, die man erhielt, wenn man Harn mit Thon, Kalk und verkohlten organischen Materien destillirte, ein Verfahren, das viel Aehnlichkeit hat mit dem, nach welchem Brandt im 17ten Jahrhundert den Phosphor darstellte, den somit vielleicht schon Bubacar kannte.

Im Jahre 1252 wurden unter der Regierung von Alonzo verschiedene auf Ausübung der Medicin und Pharmacie bezügliche Gesetze gegeben. Seit Anfang des 14ten Jahrhunderts wurden jährlich zweimal Visitationen gehalten. 1403, unter der Regierung von D.

Martin, gab man strenge Gesetze hinsichtlich der Bereitungen stark wirkender Präparate, und bestimmte Strafen in solchen Fällen, wo durch deren Gebrauch Schaden angerichtet wurde.

1488 schrieb Lopez de Villalobas ein Gedicht unter dem Titel: Summarium der Medicin, in welchem er zahlreiche Strophen den Minorativen, Purgativen, dem Theriak, Salben und Pflastern widmete.

Man verdankt Julius Gutieris von Toledo, der gegen Ende des 15ten Jahrhunderts schrieb, interessante Mittheilungen über Syrupe und Juleps. Die erste Pharmakopöe, welche ein Pharmaceut schrieb, stammt 1497 von Pierre Benedicto Matheo, der, wie man sieht, 159 Jahre vor Michel von Sceau schrieb, welchen mehrere Autoren, und namentlich Henry und Guibourt, für den ersten Pharmaceuten halten, der über seine Kunst geschrieben habe.

1486 schrieb Saladin von Ascala sein „*Compendium aromatorum*", worin er die Beschaffenheit der Localitäten beschreibt, die zur Aufbewahrung von Medicamenten geeignet sind. Auch erzählt er darin ein Factum, aus dem man sieht, dass schon zu jener Zeit Arzneimittel verfälscht wurden. Es wurde nach dieser Erzählung ein Pharmaceut, der die Manna mit Zucker und Stärke verfälscht hatte, mit einer Geldstrafe von 9000 Ducaten und der eines einjährigen Verlustes des Bürgerrechtes belastet.

Im 16ten Jahrhunderte machte die spanische Pharmacie besondere Fortschritte, auf welche die Entdeckung der neuen Welt von besonderem Einflusse war. 1535 publicirte das Collegium der Apotheker von Barcelona die: *Concordia farmacopolarum barchinonensium*, und das von Sarragossa 1553 die: *Concordia aromatorum* und die *Farmacopoea cesar-augustana*, vollständige Lehrbücher der Pharmacie, die alle ihre Zweige umfassen. Ueber die dritte Periode geben die Verff. leider nur wenige und allgemeine Bemerkungen.

Die Geschichte der Pharmacie in unserem Jahrhunderte enthält hinsichtlich der Gesetzgebungen manches Bemerkenswerthe. In dieser Beziehung ist es auch auffallend, dass schon in früherer Zeit, nämlich 1650 unter Don Philipp, ein Privilegium gegeben wurde, wonach die Pharmaceuten den Medicinern im Range völlig gleichgestellt und die Betheiligung derselben an solchen mechanischen Geschäften, welche im Range niedriger standen als Medicin und die freien Künste, untersagt werden.

1800 wurde unter Don Carlos die Pharmacie von der Medicin als unabhängig erklärt. Es erschienen Gesetzgebungen über Visitationen der Apotheken. Um Licentiat der Pharmacie zu werden, musste man Baccalaureus und Doctor der Chemie sein. Die Visitationen wurden von einem Mediciner und einem Pharmaceuten gemacht, und standen unter der Obhut des ältesten Professors der Medicin und Pharmacie.

1804 kamen unter demselben Regenten noch einige Neuerungen dazu. Er legte für jede öffentliche Schule einen botanischen Garten und ein Naturaliencabinet an. Die jungen Pharmaceuten mussten drei Jahre lang den theoretischen und praktischen



Lehren der Collegien folgen. Um vom ersten zum zweiten und folgenden Cursus überzugehen, mussten die Schüler jedesmal ein strenges Examen bestehen. Die Prüfung, um Baccalaureus zu werden, bestand in einer halbstündigen Vorlesung in lateinischer Sprache, über irgend einen Zweig der Pharmacie. Den Grad des Licentiaten erhielt man nach einer zweijährigen praktischen Ausübung der Pharmacie in einem Laboratorium der Facultät, oder in den Apotheken. Unumgänglich waren dazu zu gleicher Zeit ein theoretisches und ein praktisches Examen an zwei verschiedenen Tagen. Im Verlaufe des zweiten Examens hatte der Candidat eine gewisse Anzahl Naturproducte, Pflanzen und andere Arzneimittel zu unterscheiden, und Fragen über die Quantität der Dosen, in welchen die von starker Wirkung verabreicht werden, zu beantworten. Der Licentiat durfte die Pharmacie im ganzen Königreiche ausüben. Um den Grad des Doctors zu erhalten, wählte der Doctorand irgend einen Gegenstand, über welchen er sprach, und widerlegte dabei die ihm gemachten Einwürfe.

Im Jahre 1815 wurde unter Ferdinand VII. der Unterricht in der Pharmacie sehr erweitert, indem derselbe von da an in einem Cours in Naturgeschichte, Physik, Chemie, theoretischer und praktischer Pharmacie bestand.

Von besonderem Interesse sind noch die historischen Angaben der Verff. über die öffentlichen pharmaceutischen Schulen. Dergleichen existirten schon sehr früh zu Valencia, Barcelona, Sarragossa, Pamplona, Madrid, Sevilla, Toledo, Tarragona und in anderen Städten. Das Colleg zu Valencia existirte schon 1327 unter dem Könige D. Alphonso, welcher den Apothekern dieser Stadt das Recht zugestand, alle diejenigen, welche im Königreiche die Apothekerkunst ausüben wollten, aufzunehmen.

1441 wandten sich die Apotheker an die Königin Donna Maria von Aragonien, um die Erlaubniss zu erhalten, dass sie sich auf dem Colleg zu einer Verbrüderung vereinigen dürften.

Das Privilegium, welches man ihnen ertheilte, bestimmte, dass alle Apotheker sich ein und desselben Gewichtes bedienen. Es untersagte den Verkauf der eigentlichen pharmaceutischen Handelsgegenstände, mit Ausnahme des Orangenblüthwassers, Rosenwassers und Euphasiawassers, allen denen, welche nicht von jener Behörde eingesetzt waren.

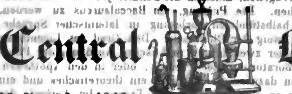
1512 gab man die Bestimmung, dass Niemand von dem Colleg aufgenommen werde, der nicht 8 Jahre lang praktisch gearbeitet hätte, und gab man zugleich Gesetze über das theoretische und praktische Examen.

1601 publicirte jenes Colleg die *Farmacopoea valentina*, wovon 1629 eine neue Auflage erschien.

Das Colleg von Barcelona existirte seit 1352 und gab 1585 eine Pharmakopöe heraus. (*Journ. de Pharm. et de Ch.* 3. *Sér. T. XIV. p.* 194—201.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld in Leipzig.

Pharmaceutisches Central-Blatt.



22. November 1848. № 53.

Redaction: Dr. W. Knop.

Chemie.

Ueber die Wirkung des reinen und kohlensauren Wassers auf Minerale, von W. B. Rogers u. R. E. Rogers.

Die Verff. haben eine Reihe von Untersuchungen über die Auflöslichkeit der Minerale in reinem und in kohlensaurem Wasser angestellt. Die Probe A. bestand darin, dass man etwa 5 bis 10 Grains des äusserst fein gepulverten Minerals auf einem gereinigten Filter mit Wasser aussüsste und einen einzigen Tropfen der klar ablaufenden Flüssigkeit auf einem Streifen Platinblech eintrocknete und den Rückstand auf geeignete Weise vor und nach dem Glühen prüfte. Die Probe B. wurde so angestellt, dass man 40 Grains des fein gepulverten Minerals mit 10 Cub.-Zoll des Wassers in einer grünen Glasflasche oft und während einer bestimmten Zeit umschüttelte. Hierauf wurde die Flüssigkeit abfiltrirt und in einer Platinschale zur Trockne verdunstet, und der Rückstand, wenn man genug erhielt, quantitativ bestimmt. Beide Proben führte man neben einander fortlaufend mit reinem, von Luft befreitem Wasser und mit reinem bei 60° (F.? — 15,5 C.) mit Kohlensäure gesättigtem Wasser aus. Bei der Probe B. stellte man zugleich vergleichende Versuche über die etwaige Auflöslichkeit der Bestandtheile des Glases der Gefässe an, indem man Flaschen derselben Art mit demselben Wasser, welches zur Probe diente, füllte. Es sind in Folgendem die von den Verff. geprüften Minerale aufgeführt:

Kalifeldspath, 3. Var.	Chlorit, 2. Var.	Brauner Granat
Natronfeldspath	Talk, 2. Var.	Dolomit
Lithionfeldspath	Serpentin	Flintglas
Glasiger Feldspath	Steatit	Grünes Bouteillen-Glas
Labradorit	Olivin	Grünes deutsch. Glas
Glimmer, 2. Var.	Hypersten	Weiss. böhm. Glas
Leucit		
Analzim	Hornblende, 2. Var.	Wedgewood
Mesotyp	Actinolith	Chines. Porcellan
Scolezit	Tremolith	
Schörl, 2. Var.	Augit	Anthracit
Grünstein, 2. Var.	Asbest	Bituminöse Kohle
Chalcedon	Coccolith	Lignit
Obsidian		Holz- u. Kohlenasche
Lava	Epidot, derb	Holz ꝛ.
Gneis	Epidot, kryst.	
Hornblendeschiefer	Axinit	
Bodenarten	Prehnit	

Durch die Probe A. fand man, dass alle diese Substanzen vom kohlensauren Wasser und die meisten auch vom reinen Wasser angegriffen werden. Wenn man sie erst fein gepulvert hat und dann mit der Flüssigkeit mischt, so findet man, dass der erste Tropfen, den man davon abfiltrirt, auf Platinblech einen Fleck hinterlässt, der aus den aufgelösten Alkalien oder alkalischen Erden besteht, und man erhält den Beweis, dass innerhalb zehn Minuten schon etwas vom Minerale durch kohlensaures Wasser aufgelöst wird. Giesst man die abgelaufene Flüssigkeit nochmals zurück, so bleibt nachher eine grössere Menge Rückstand, wenn man die von Neuem ablaufende Flüssigkeit eintrocknet. Bei der Probe A. und reinem Wasser geht die Auflösung viel langsamer vor sich, doch löst auch dieses fast von allen oben aufgezählten Mineralen so viel auf, dass man es beim Abdampfen der Tropfen nachweisen kann, und von einigen löst es sehr deutlich nachweisbare Mengen.

Mit einem Tropfen des Wassers, was zum Ausfaugen bei der Probe A. gedient hat, kann man sehr bestimmt entscheiden, ob Alkalien, Kalk oder Talkerde in dem Minerale vorhanden waren. Die letztere erkennt man an dem milchigen Ansehen, das der Tropfen, indem er auf dem Platinbleche abgedampft wird, annimmt, und an der Weisse des Fleckes. Noch mehr Aufschluss erhält man aber, wenn man den Fleck vor und nach dem Glühen auf seine Reaction prüft. Vorzüglich nützlich ist es bei der Anwendung des Löthrohrs, den Fleck, nachdem man ihn einer successiv steigenden Hitze ausgesetzt hat, mit Reagenspapieren zu prüfen. Die Verfasser halten die Behandlung der gepulverten Minerale mit kohlensaurem Wasser für die leichteste und schnellste Methode, um die Gegenwart von Alkalien, Kalk oder Talkerde in einem Minerale nachzuweisen, die namentlich dem Mineralogen neben dem Löthrohre von Nutzen sein wird.

Bei Anwendung der Probe B. erlitten viele Minerale, namentlich bei Anwendung von kohlensaurem Wasser, eine partielle Zersetzung, die eine quantitative Bestimmung der ausgezogenen Bestandtheile gestattete. Nach 48 Stunden zog kohlensaures Wasser, und nach einer Woche auch reines Wasser oft eine zur Analyse hinreichende Quantität der Bestandtheile aus. So erhält man aus Hornblende, Actinolith, Epidot, Chlorit, Serpentin, Feldspath, Mesotyp u. a. mitunter 0,4—1 p. c. der ganzen Masse an Eisenoxyd, Kalk, Talkerde, Thonerde, Kieselerde und Alkali. Die Alkalien, die alkalischen Erden und die Talkerde bleiben beim Abdampfen kohlensaure Salze, das Eisen, wo es als Oxydul vorhanden war, scheidet sich während des Abdampfens als Oxyd in braunen Flocken mit der Kieselerde und Thonerde aus. Aus 40 Grains einer Hornblende erhielt man z. B., nachdem sie 48 Stunden lang mit kohlensaurem Wasser bei 60° (F. ? = 15,5 C.) digerirt war, ungefähr 0,08 Kieselerde, 0,05 Eisenoxyd, 0,13 Kalk, 0,095 Talkerde und eine Spur Mangan.

Viele der oben genannten Minerale geben mit Reagenspapier eine alkalische Reaction, wenn man sie im Achatmörser fein zerrieben und in einem Platinschälchen mit Wasser angefeuchtet hat. So verhalten sich namentlich Serpentin, Chlorit, Tremolith, Asbest, Glimmer, Hornblende, Feldspath und Glas. Bemerkenswerth ist es noch, dass sich diese Reaction unmittelbarer und deutlicher bei Talkerde- und Kalk-Talkerde-Silicaten als bei Feldspäthen und den meisten anderen alkalihaltigen Mineralen zeigt.

Die grössere oder geringere Leichtigkeit, mit welcher sich die Talkerde- und Kalktalkerde-Silicate durch kohlensaures Wasser und blosses Wasser zersetzen, erklärt die rasche Zersetzung der Gebirgsmassen, welche nur aus Hornblende, Epidot, Chlorit u. s. w. bestehen, ohne die Einwirkung eines Alkali's hierbei als nöthig vorauszusetzen, sowie die Erscheinung, dass solche Gebirgsarten oft schneller zersetzt werden, als die Feldspäthe selbst, und zeigt den Weg, auf welchem die Mineralbestandtheile in die Wurzeln der Pflanzen gelangen.

Eine bemerkenswerthe Erscheinung ist noch die, dass Anthracit, bituminöse Kohle und Lignit bei der Probe A. sehr deutliche Zeichen von gegenwärtigem Alkali geben, während man aus den Aschen derselben keine Spur davon findet, was daher kommen soll, dass sich das Alkali bei der hohen Temperatur, bei welcher man sie erhalten hat, verflüchtigt. Aus den fein gepulverten Hölzern der Eiche, des Ahorns und des amerikanischen Wallnussbaums (*hickory*) zieht kohlensaures Wasser kohlensaures Kali aus. In der Abhandlung der Verff. ist besonders von der Flüchtigkeit des kohlensauren Kali's und Natrons die Rede, die nach der Meinung der Verff. grösser sein soll, als man sie im Allgemeinen angenommen habe. Es sollen daher auch die Resultate der Aschenanalysen grossentheils fehlerhaft sein und manche gewiss kaum die Hälfte des Alkali's angeben,

welches wirklich in den Pflanzen enthalten ist. (*Sillim. americ. Journ.* 2. *Ser. Vol. V. p.* 401—405.)

Ueber einige Producte der Einwirkung von Alkalien und Säuren auf Aldehyd, von H. Weidenbusch.

Bei Versuchen über die Einwirkung der Alkalien auf Aldehyd fand der Verf. im Allgemeinen die von Liebig über das dabei entstehende Aldehydharz gemachten Beobachtungen bestätigt; wegen der grossen Veränderlichkeit dieses Productes gelang es nicht, seine Zusammensetzung durch den Versuch zu ermitteln. Nach Liebig bemerkt man, während sich bei der Einwirkung des Kali's auf Aldehyd das Aldehydharz bildet, einen stechenden Geruch. Dieser gehört nach dem Verf. einem flüchtigen, ölartigen Körper an, welcher sich an der Luft äusserst schnell verändert und endlich in ein von dem eigentlichen Aldehydharz, wie es scheint, verschiedenes Harz übergeht. Isolirt ist dieses Oel dickflüssig, goldgelb, von nicht unangenehmem zimmtartigem Geruche, in Alkohol und Aether löslich, auch in Wasser etwas löslich. Salpetersäure bewirkt die Oxydation schneller als Luftzutritt. Dem Harze hängt dieses Oel hartnäckig an, so dass man es Tage lang kochen kann, ohne dass es seinen Geruch verliert. Das Harz erhielt der Verf. als ein feurig orangegelbes Pulver, welches durch längeres Trocknen bei 100° blasser wurde. Es löst sich in Weingeist, Aether und etwas in Wasser. Alkalien lösen es kaum. Concentrirte Schwefelsäure löst es theilweise, Wasser fällt es wieder aus. Chlorgas entfärbt es, wenn es, in Weingeist gelöst, damit in Berührung kommt, schon durch wenige Blasen vollständig, so dass Wasser ein schneeweisses Pulver fällt; doch enthält der Niederschlag Chlor. Die Analysen von dem möglichst gereinigten Harze geben 76,40 p. c. Kohlenstoff, 7,97 p. c. Wasserstoff, 21,68 p. c. Sauerstoff. Entzündung des Harzes, wie sie Liebig beobachtete, kam dem Verf. nicht vor.

Aus dem geringen Sauerstoffgehalte dieses Harzes sieht man ein, dass bei der Zersetzung des Aldehyds sauerstoffreichere Körper entstehen müssen. Man fand bei Untersuchung der alkalischen Flüssigkeit als solche Essigsäure und Ameisensäure; auch deuten einige vom Verf. beobachtete Reactionen auf das Vorhandensein der acetyligen Säure.

Ueber die Einwirkung der Säuren auf Aldehyd war bisher fast weiter nichts bekannt, als dass sich Aldehyd unter der Einwirkung der Salpetersäure in Essigsäure verwandelt und unter dem der Schwefelsäure schwärzt. Bringt man reinen, etwa mit der Hälfte seines Vol. Wasser gemischten Aldehyd mit einer Spur Schwefelsäure oder Salpetersäure zusammen, wobei das Gefäss zweckmässig unter 0° erkältet wird, so scheiden sich nach kurzer Zeit feine nadelförmige Krystalle aus, und die darüber stehende Flüssigkeit hat ihren Aldehydgeruch und ihre Mischbarkeit mit Wasser verloren.

Die Reactionen der Krystalle deuteten auf den von Liebig beschriebenen Metaldehyd, und zwar auf die unschmelzbare Modification.

Die über den Krystallen stehende Flüssigkeit wurde abgenommen und mit Wasser geschüttelt, um den etwa noch unzersetzten Aldehyd aufzunehmen. Die auf solche Weise gereinigte, auf dem Wasser schwimmende Flüssigkeit wurde mittels Chlorcalcium entwässert. In diesem Zustande ist dieses Product eine

neue Modification des Aldehyds, $C_4H_4O_2$, welche in der Zusammensetzung und Dampfdichte mit der von Fehling beschriebenen übereinstimmt, aber auch zugleich davon verschiedene Eigenschaften hat. Sie ist nämlich eine dünnflüssige, wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlich aromatischem Geruche und brennend scharfem Geschmacke, ist in Alkohol und Aether, auch etwas in Wasser löslich, siedet bei 125° und destillirt unverändert über, geht sowohl für sich, als mit Wasser rasch in eine Säure über, indem die Flüssigkeit im Wasser allmälig verschwindet; nicht selten scheiden sich aus dem Wasser Krystalle ab. Durch Kali wird sie nicht verändert. Ganz besonders merkwürdig ist, dass, wenn man diese Flüssigkeit mit einer Spur Schwefelsäure erwärmt, sie dann wieder in Aldehyd übergeht; dieselbe Säure, die also in niederer Temperatur den Aldehyd in diese neue Modification verwandelt, bewirkt in höherer Temperatur die Rückverwandlung in Aldehyd. Ebenso verhält sich Salpetersäure. Es kann demnach unmöglich die Wirkung dieser Säuren eine andere als blos dynamische sein, denn die Säuren finden sich unverändert in den Flüssigkeiten durch Reagentien wieder.

Die Säure, in welche diese neue Modification des Aldehyds übergeht, hat der Verf. noch nicht bestimmt. Sie entsteht nur durch Aussetzen an die Luft, nicht durch Alkalien oder Oxydationsmittel. Alkalien sind, wie es scheint, ohne alle Wirkung auf die Flüssigkeit. Durch Sättigen einer kleinen Menge an der Luft gesäuerter Flüssigkeit erhielt man ein krystallisirtes Barytsalz, das leicht löslich in Wasser war, Silbersalze leicht reducirte und mit Quecksilberoxydul- und Oxydsalzen einen weissen Niederschlag gab. Ersterer wird durch Erhitzen zu Metall reducirt, letzterer bleibt auch beim Kochen weiss.

Bei der Analyse wandte man die zuletzt übergehenden Portionen, welche von unverändertem Aldehyd frei sind, an; man fand:

						Berechnete Dampfdichte.
C	54,15	54,35	4 = 24	54,55	3 Vol	= 2,52837
H	9,13	9,11	4 = 4	9,09	6 -	= 0,41280
O	36,72	36,54	2 = 16	36,36	1½ -	= 1,65390
	100,00	100,00	44	100,00		4,59504.

Die durch Versuche bestimmte Dampfdichte betrug 4,5830.

Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Aldehyd. Lässt man durch ein Gemisch von Aldehyd und Wasser einen Strom von Schwefelwasserstoff streichen, so trübt sich die Flüssigkeit, und bei vollkommener Sättigung setzt sich am Boden des Gefässes ein

dickflüssiges, wasserhelles Oel ab. Man muss sehr anhaltend einleiten, indem sich das Oel nicht leicht aus einem unvollständig gesättigten Wasser absetzt. Durch Decantiren wird es vom Wasser getrennt und im luftleeren Raume der letzten Spur von Wasser beraubt, da es sich mit Chlorcalcium und anderen Entwässerungsmitteln, selbst in der Kälte schon, zersetzt. Bei Chlorcalcium entsteht unter Entwickelung von Aldehyd Schwefelcalcium. Dieses Oel hat die Zusammensetzung: C_{12} H_{13} S_7 = 3 At. eines Aldehyds, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist + einem Atom Schwefelwasserstoff. Es bildet eine dickflüssige wasserhelle Flüssigkeit von heftigem, unangenehmem Knoblauchgeruch, der Händen und Kleidern lange und hartnäckig anhängt. In Wasser ist es etwas, leicht in Alkohol und Aether löslich, mit fetten und ätherischen Oelen mischbar. Obgleich es erst bei 180° zu sieden anfängt, so verdunstet es doch rasch und erfüllt alle Räume mit seinem unerträglichen Geruche. In einer Retorte erhitzt, kommt es bei 180° zum Sieden, der Siedepunct steigt unter Bräunung des Oels fortwährend, und zuletzt bleibt in der Retorte eine braune schmierige Masse, die beim Erkalten zu einem Kuchen von Krystallen des unten beschriebenen Acetylmercaptans erstarrt. Das spec. Gew. des Oels ist 1,134. Der oben angedeuteten Zusammensetzung entsprechen auch die Reactionen des Oels. Analyse:

C	36,37	36,14	12	=	72	36,54
H	6,67	6,70	13	=	13	6,59
S	56,43	56,74	7	=	112	56,35
	99,47	99,58			197	99,49.

Ammoniakgas zersetzt dieses Oel und erzeugt daraus das von Liebig und Wöhler entdeckte Thialdin. Es treten 3 Aeq. Schwefelwasserstoff aus und dafür 1 Aeq. Ammoniak in die Zusammensetzung des Oels ein. Offenbar entsteht dabei vorübergehend der Paarling im Thialdin C_{12} H_{10} S_4, der mit Ammoniak die Base bildet. Der heftige Geruch des Oels geht bei dem Einleiten von Ammoniak in den des Aldehydammoniaks über. Die Flüssigkeit trübt sich milchig, und nach vielen Tagen erheben sich aus dem Oele die schönen Rhomben des Thialdins. Zur Analyse diente das salzsaure Salz, was man schnell erhielt, als man in das mit Ammoniak gesättigte Oel, nachdem es in Aether gelöst war, salzsaures Gas leitete. Das salzsaure Thialdin fiel als in Aether unlöslich nieder. Seine Analyse gab:

C	35,73	12	=	72,0	36,10
H	6,90	14	=	14,0	7,02
N	7,16	1	=	14,0	7,02
S	31,79	4	=	64,0	32,09
Cl	17,53	1	=	35,4	17,77
	99,01			199,4	100,00.

Acetylmercaptan, C_4 H_4 S_2, ein Körper, der sich in seiner Zusammensetzung (nicht in seiner Reaction zu Quecksilberoxyd) zum

Aldehyd verhält, wie das Mercaptan zu Alkohol, entsteht aus dem vorhin beschriebenen Oele auf verschiedene Weise, so wenn dieses Oel an der Luft steht, ferner wenn es erhitzt wird und unter dem Einflusse von Säuren. Stellt man das Oel in einem Uhrglase über Schwefelsäure in eine Glasglocke, so bräunt sich die Säure und das Innere der Glocke bedeckt sich nach und nach vollständig mit den Krystallen des Acetylmercaptans. Daher lässt sich das Oel auf diesem Wege nicht entwässern.

Wenige Blasen Chlor in das Oel eingeleitet, wirken wie Salzsäure und Schwefelsäure, d. h. sie scheiden ebenfalls $C_4 H_4 S_2$ daraus ab, nur verschwindet bei mehr Chlor dieser Körper wieder, indem eine ölartige Flüssigkeit von unerträglichem Geruche entsteht, die ohne Zweifel Chlor und Schwefel enthält.

Setzt man ferner dem Oele einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu, so erstarrt dasselbe augenblicklich zu einer weissen krystallinischen Masse, indem sich Schwefelwasserstoff entwickelt. Mehr Schwefelsäure löst diese Krystalle unter vorübergehender Bräunung auf, Wasser fällt dieselben aber wieder aus. Aehnlich wie Schwefelsäure wirkt auch Salzsäure, die, wenn sie gasförmig durch das Oel streicht, dasselbe zu einem compacten Krystallkuchen erstarren macht. In diesem Körper ist kein Sauerstoff, sondern an dessen Stelle Schwefel. Dieser Körper entsteht aus jenem Oele dadurch, dass ein Atom Schwefelwasserstoff aus der Verbindung austritt: $C_{12} H_{13} S_7 - HS = 3\ C_4 H_4 S_2$.

Das Acetylmercaptan krystallisirt in blendend weissen, glänzenden Nadeln, von unangenehmem, knoblauchartigem Geruch, diese fangen schon bei 45° an zu subfimiren und erscheinen dann in schneeflockigen, lockeren Massen. Die Krystalle lösen sich in Alkohol und Aether, auch etwas in Wasser und destilliren mit letzterem über, auf dem sie schwimmen. Aus seinen weingeistigen Auflösungen krystallisirt der Körper zuerst an den Wänden der Gefässe in schönen Dendriten.

Das Acetylmercaptan wird durch Ammoniak und Kali nicht verändert und verhält sich überhaupt neutral. Mit Salpetersäure übergossen, braust es stark auf, zersetzt sich und liefert wahrscheinlich dem Mercaptan und Amylmercaptan analog eine gepaarte Schwefelsäure, die jedoch nicht weiter untersucht wurde.

Bei der Behandlung dieses Körpers mit Silbersalzen erhält man den Schwefel nicht vollständig als Schwefelsilber, vielmehr verbindet sich die krystallinische Masse mit salpetersaurem Silber zu einem Salze von bestimmter Zusammensetzung. Der Schwefel wurde daher bestimmt, indem die Substanz, mit salpeters. u. kohlens. Natron gemischt, in einer Verbrennungsröhre erhitzt wurde. Die Analyse gab:

C	39,44	39,64	4	—	24	40,00
H	7,10	6,87	4	—	4	6,67
S	53,05	53,40	2	—	32	53,33
	99,59	99,91			60	100,00.

Eine Verbindung $C_6 H_6 S_3 + AgO NO_5$ oder $3 (C_4 H_4 S_2) + 2 AgO NO_5$, d. h. von Acetylmercaptan mit salpetersaurem Silber, erhält man durch Versetzen der Lösung des Acetylmercaptans mit der vom salpetersauren Silber, beide Lösungen weingeistig. Es entsteht ein ziemlich dicker, weisser Niederschlag, der schnell seine Farbe ändert. Wird derselbe erhitzt, so schwindet er stark zusammen, indem schwarze Flocken von Schwefelsilber zu Boden fallen, und in dem heissen Alkohol ist die Silberverbindung gelöst, die kochend abfiltrirt wird. Sie scheidet sich sogleich, schon theilweise auf dem Filter in perlmutterglänzenden Flittern ab; die sich nach längerer Zeit zu einem weichen Niederschlage am Boden des Gefässes ablagern. Es ist daher gut, um das zu rasche Ausscheiden der Krystalle zu hindern, den Weingeist etwas mit Wasser zu verdünnen, da das Salz in solchem leichter löslich ist.

Dieses Salz erscheint als ein zartes, aus feinen Krystallflittern bestehendes, weisses Pulver, das sich am Lichte dunkler färbt und wie Acetylmercaptan riecht. Für sich erhitzt, giebt es salpetrige Säure u. schwärzt sich, wahrscheinlich unter Bildung von Schwefelsilber. Mit Alkalien in einer Retorte zersetzt, sublimirt oder destillirt das Acetylmercaptan über. Es ist nur in kochendem absol. Alkohol löslich und in kaltem um so leichter löslich, je verdünnter der Alkohol ist. In seiner Bildung und äusseren Form zeigt dieses Salz viele Aehnlichkeit mit dem von Liebig entdeckten, was durch salpetersaures Silber in einer Lösung von Aldehydammoniak hervorgebracht wird. So wie dieses in seiner wässrigen Lösung zur Trockne verdampft, sich zersetzt und Silberoxyd abscheidet, so zersetzt sich auch die neue Silberverbindung beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösung, indem schwarzes Schwefelsilber zu Boden fällt. Eigenthümlich ist die Art der Verbindung immerhin, denn es existirt kein anderes Beispiel, wo eine Sauerstoffsäure, für die hier das salpetersaure Silber gelten muss, mit einer Schwefelbase, die hier das Acetylmercaptan ist, eine Verbindung eingegangen wäre.

Nach dem chemischen Verhalten dieses Körpers scheint der zweite der oben vorangestellten Ausdrücke die Zusammensetzung desselben anzugeben, deren Atomgewicht zugleich die rationelle Zusammensetzung des Acetylmercaptans $= C_4 H_4 S_2$ bestätigt. Stärkere Basen scheiden letzteres aus dieser Verbindung mit allen seinen Eigenschaften aus. Die Analyse des Salzes hat ergeben:

C	13,49	13,52	12	=	72	13,84
H	2,45	2,77	12	=	12	2,31
S	18,26	18,53	6	=	96	18,46
AgO	44,77	44,59	2	=	232	44,63
NO_5	20,88	20,86	2	=	108	20,76
	99,85	100,37			520	100,00.

Am Schlusse hat der Verf. noch einige Betrachtungen über die Constitution des Acetylmercaptans, Aldehyds und des Aethyls aufgestellt. Löwig und Weidmann haben durch Behandlung des Oels vom

ölbildendem Gase mit Schwefelkalium das Einfach-Schwefeläthérin oder Elaylmercaptan erhalten. Die von Löwig u. Weidmann dafür gegebene Formel hat L. Gmelin im Einklange mit der des holländ. Oels $C_4 H_4 Cl_2$ verdoppelt und = $C_8 H_8 S_2$ geschrieben. Hierdurch wird das Acetylmercaptan mit diesem Körper isomer, woraus hervorgehen würde, dass die Ansicht von Dumas und Boullay, wonach der Aether das Hydrat des ölbildenden Gases wäre, nicht die richtige sein kann, da der Körper aus dem ölbildenden Gase ganz andere Eigenschaften hat als der aus dem Aldehyd dargestellte. Wenn auch hiermit der Beweis noch nicht gegeben ist für die Existenz der Radicale Aethyl oder Acetyl, so gewinnt die Ansicht von Liebig, wonach das Acetyl auch den Aethylverbindungen zu Grunde gelegt werden könnte, eine Stütze mehr durch Vergleich dieser isomeren Schwefelverbindungen, und es verdient das genauere Studium derselben gerade in dieser Hinsicht grosse Beachtung. Der Verfasser versuchte namentlich dem Körper $C_4 H_4 S_2$ noch 1 Aeq. Schwefelwasserstoff zu entziehen, dies misslang jedoch ebenso, als die Entziehung des Aeq. Wassers im Aldehyd, Behufs der Zurückführung desselben in das erste Oxyd des Acetyls. Weitere Untersuchungen wird der Verf. in der Folge anstellen. (*Ann. d. Chim. u. Pharm. Bd. XXVI. S.* 152—165.)

Ueber den Einfluss der Zeit auf die Bildung chemischer Verbindungen, von J. Liebig.

Von verwitterter Oxalsäure löst eine gleiche Gewichtsmenge Alkohol eine gewisse Menge auf, in der Wärme mehr als in der Kälte, daher scheidet sich aus einer solchen in der Wärme gesättigten Lösung beim Erkalten wieder ein Theil aus. Erhält man eine bei Siedehitze gesättigte Alkohollösung längere Zeit bei 40—50°, so scheiden sich nach und nach aus den abgekühlten Flüssigkeiten immer weniger Krystalle aus, und es erscheinen, wenn diese Behandlung mehrere Monate lang fortgesetzt wurde, gar keine Krystalle mehr. Man kann nachweisen, dass sich während dieser Zeit eine beträchtliche Menge Oxalweinsäure und Oxaläther gebildet haben, wovon der letztere Körper durch Zusatz von Wasser in seinen schweren Tropfen ausgeschieden wird. Beim Sättigen mit Kreide erhält man oxalweinsauren Kalk.

Ganz gleich verhält sich Hippursäure, die unmittelbar nach ihrer Auflösung in der Wärme aus damit gesättigtem Alkohol wieder auskrystallisirt, wenn diese Lösung erkaltet, während eine alkoholische Lösung dieser Säure, längere Zeit an einem warmen Orte aufbewahrt, sich in Hippursäureäther verwandelt.

Es gehen indessen nicht alle Säuren bei blosser Berührung mit Alkohol in Aether über, z. B. nicht die Benzoësäure. Eine in der Wärme gesättigte Lösung dieser Säure in Alkohol, welche man mit einigen Tropfen rauchender Salzsäure, oder besser mit etwas Alkohol, der mit salzsaurem Gase gesättigt wurde, versetzt hat, enthält

schon nach 8—14tägigem Aufbewahren an einem warmen Orte Benzoësäureäther, worin sich der grössere Theil der Säure verwandelt hat. Liebig bemerkt, dass dieses Verhalten der Salzsäure Beachtung verdiene, weil die Wirkung der vorhandenen sehr kleinen Menge der des Stickoxydgases in der Schwefelsäurebildung ähnlich zu sein scheine. Man weiss, dass das Chlorbenzoyl, in Alkohol gebracht, sich augenblicklich in Salzsäure und Benzoëäther damit umsetzt und es ist nicht unmöglich, dass die bis jetzt räthselhafte Wirkung, welche diese Wasserstoffsäure bei der Bildung vieler Aetherarten zeigt, auf der Bildung von Chlorverbindungen beruht, durch deren Zersetzung mit Alkohol die Salzsäure immer wieder frei wird, und zwar so, dass eine kleine Menge zur Verwandlung unbegränzter Mengen Säure und Aether dienen kann.

Ganz ähnlich scheint es sich mit der Bildung des Essigäthers und Oenanthsäureäthers beim Lagern der Weine zu verhalten. Es ist bekannt, dass bouquetreiche Weine bei der Destillation einen übelschmeckenden Rückstand lassen, und ein weingeistreiches Destillat liefern, welche Flüssigkeiten, wenn sie wieder zusammengemischt werden, ein Gemisch von ganz anderem Geschmacke liefern. Nach Geiger stellt sich der ursprüngliche Geschmack wieder her, wenn solches Gemisch mehrere Jahre lang an einem kühlen Orte sich selbst überlassen bleibt. Was man die Blume des Weins nennt, scheint in ätherartigen Verbindungen zu bestehen, welche man, wie kaum zu bezweifeln, einmal wird künstlich herstellen können. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXV. S.* 350—352.)

Ueber das lösliche Eiweiss der Fische, von v. Baumhauer.

Bei Untersuchungen über die Muskelgewebe der Fische ist der Verf. zu der Ansicht geführt worden, dass bei allen über Schwefel- und Phosphorgehalt derselben angestellten Analysen beide Substanzen unrichtig bestimmt seien. Im Verlaufe jener Untersuchungen hat der Verf. auch das lösliche Eiweiss der Fische (der Scholle, *Pleuronectes rhombus L.* und des Schellfisches, *Gadus merlangus L.*) untersucht. Die Fleischmasse wurde zerhackt und mit kaltem Wasser ausgezogen, der wässrige Auszug filtrirt und darauf bei ungefähr 50° zum Coaguliren gebracht. Die coagulirte Masse wurde darauf mit kochendem Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen und bei 120° getrocknet. Diese Substanz aus Scholle hinterliess nach dem Verbrennen 1,00 p. c. Asche. Dieselbe Substanz aus Schellfisch hinterliess 0,50 p. c. Asche.

Die Schwefelbestimmung der Substanz aus Schellfisch gab mit Aetzkali und Salpeter 1,385, 1,352 und 1,246 p. c., im Mittel 1,314 p. c. Schwefel. Phosphor wurde nicht gefunden. Durch Behandeln der Substanz aus Scholle mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali erhielt man 1,03 p. c. Schwefel, während der Phosphorgehalt 0,72 p. c. betrug.

Das Coagulum wurde in kochender Essigsäure gelöst und Ammoniak hinzugesetzt, so dass die Flüssigkeit noch sauer reagirte; der dadurch entstandene Niederschlag wurde mit siedendem Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und bei 120° getrocknet. Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- u. Stickstoffbestimmungen wurden mit aus der Scholle erhaltener Substanz vorgenommen; diese Substanz hinterliess beim Verbrennen 0,37 p. c. Asche. Die Schwefel- und Phosphorbestimmung geschah mit der aus dem Schellfisch dargestellten Substanz. Man fand:

C	54,44	54,34	—	—
H	7,03	7,07	—	—
N	15,93	16,01	15,51	15,67
S	1,66	1,54	1,48	—

Das ursprüngliche Coagulum wurde ferner in verdünnter Kalilauge gelöst, die Auflösung einige Zeit bei 90° erhalten und darauf 48 Stunden lang ein Luftstrom hindurchgeführt. Nach dem Filtriren wurde die Flüssigkeit mit überschüssiger Essigsäure gefällt, mit kochendem Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen und bei 120° getrocknet. In dieser Substanz konnte sowohl durch Erhitzen mit Aetzkali auf dem Platinbleche, wie durch Kochen mit Aetzkali und essigsaurem Bleioxyd nicht die geringste Spur Schwefel nachgewiesen werden. Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- u. Stickstoffbestimmungen geschahen mit der aus Scholle dargestellten Substanz, die 0,5 p. c. Asche hinterliess, die Schwefelbestimmung aber mit dem aus dem Schellfische erhaltenen Körper. Man fand:

C	54,57	54,83	54,65	—
H	6,95	7,00	6,96	—
N	14,68	14,59	—	—
S	1,21	1,00	0,93	1,24.

Hiernach schliesst der Verf., dass in diesen Stoffen kein freier Phosphor vorkomme: die geringe Menge von phosphorsaurem Eisenoxyd oder phosphorsaurer Talkerde, die in einigen angetroffen wurde, ist nur der Anwesenheit von etwas phosphorsaurem Kalke in der Asche zuzuschreiben. Vorausgesetzt, dass der Schwefel in diesen Substanzen, ehe sie mit Kali behandelt wurden (nach Mulder) als $S N H_2$ vorkommt, der nach dem Behandeln mit Kali in $S_2 O_2$ übergeht, lassen sich als Formeln für diese Substanzen folgende annehmen:

1) Für den in Kali gelösten u. aus solcher Lösung mit Essigsäure gefällten Körper die Formel: 20 $(C_{36} H_{27} N_4 O_{10} + HO) + 3 S_2 O_2$. Die Procentzahlen dieser Formel, mit den gefundenen oben angeführten verglichen, geben:

C	54,72	720	54,70
H	7,01	560	7,06
N	14,67	80	14,16
O	22,61	226	22,87
S	1,13	6	1,21
	100,14		100,00.

2) Für den in Essigsäure gelösten und daraus mit Ammoniak gefällten Körper die Formel: 10 (C_{36} H_{27} N_4 O_{10}) + 4 (SNH_2 + HO).

C	54,58	360	54,67
H	7,05	282	7,11
N	15,65	44	15,57
O	21,16	104	21,03
S	1,52	4	1,62
	99,99		100,00.

Beiden Substanzen soll die in diesen beiden Formeln ausgedrückte Verbindung C_{36} H_{27} N_4 O_{10} zu Grunde liegen. (*Journ. für prakt. Chem. Bd.* 45. *S.* 120—122.)

Eine Modification in der Anwendung des Blutes zum Klären der Syrupe, nach A. Bobierre u. B. Dureau.

Zum Klären des Zuckers wendet man in der Zuckerraffinerie vorzugsweise das Rindsblut an. Es hat gewöhnlich 7 8 Aräometergrade und wird so weit mit Wasser verdünnt, dass es nur noch 4° zeigt. Da man das Blut vorräthig halten muss, so fängt es oft an zu faulen, und erreicht zuweilen einen solchen Grad von Fäulniss, dass der Zucker, der Syrup und namentlich die Melasse Geruch u. Geschmack davon annehmen; auch ist bekannt, dass die Menge der Melasse grösser wird, wenn die Fäulniss des Blutes weiter vorgeschritten ist.

Die nachtheilige Wirkung des Blutes erstreckt sich nicht blos auf die Melasse, sondern selbst auf die Zuckerbrote. Denn viele Fabrikanten reinigen (bleichen) den Zucker als Clairce, d. h. als filtrirten Syrup von 30 Aräometergraden. Da der Zucker sich aber in dieser Form schon im Wesentlichen in dem Zustande befindet, in welchem er nach weiterem Eindampfen in die Form kommt, so muss er von diesem Zeitpuncte an auch schon geruch- und geschmacklos sein, weshalb sich der Fabrikant genöthigt sah, zur Klärung das theure Eiweiss anzuwenden. Da man nun das Blut bisher nur dann substituiren konnte, wenn es ungefault zu Gebote stand, so geben die Verf. das folgende Verfahren an, welches von jenen Uebelständen frei ist.

Während man nämlich bei dem gewöhnlichen Verfahren das Blut sogleich in den Kessel, in welchem der Zucker geklärt wird, bringt, wenn man den Zucker mit Hülfe von Wärme löst, aber früher, als die ganze Masse zum Sieden gekommen ist, und erst dann das Beinschwarz hinzufügt, so bereiten die Verff. erst das klärende Gemisch, indem sie das Blut und Beinschwarz für sich mischen. Es gehen hierdurch die wirksamen Eigenschaften beider Materialien nicht etwa verloren, sondern sie werden im Gegentheile noch mehr gehoben, denn die Verff. machten in längerer Zeit bei Arbeiten im Grossen die Erfahrung, dass man bei solcher Vorarbeit von Blut und Kohle etwas abbrechen konnte. Die Clairce wird vollkommen farb- und geruchlos. Aus dieser einfachen Modification in der Behandlung mit Blut gewinnt man die Vortheile, dass die Eiweisssubstanz des Blutes,

das zuvor mit Thierkohle gemischt wurde, nicht fault, dass man weit weniger Blut braucht, weil man durch die zerstörende Fäulniss nichts verliert, und das Blut längere Zeit vorräthig halten kann, sowie endlich auch einen Vortheil in Hinsicht des Einflusses der Luft in den Fabriken auf die Gesundheit, indem der Geruch des faulenden Blutes oft so stark wird, dass er Ekel erregt, was nach der vorgeschlagenen Behandlung nicht mehr stattfindet.

Das Verfahren hat sich in der Praxis in zwei Zuckerraffinerien zu Nantes, wo sehr im Grossen gearbeitet wurde, bewährt. (*Compt. rend. T. XXVII. p.* 336 - 338.)

Kleine Mittheilungen.

Eine neue Flüssigkeit zur Aufbewahrung anatomischer Präparate. Im Hospitale der Jernis-Street zu Dublin bedient man sich mit dem besten Erfolge zur Aufbewahrung anatomischer Präparate einer gesättigten Alaunlösung, in welcher man auf 100 Th. 2 Th. salpetersaures Kali löst. Die hineingestellten Präparate entfärben sich anfangs, nehmen aber ihre Farbe nach einigen Tagen wieder an. Ist dieses eingetreten, so nimmt man sie aus dieser Flüssigkeit heraus und stellt sie in eine gesättigte Alaunauflösung. (*Journ. de Chim. méd.* 3. *Sér. T. IV. p.* 302.)

Methode, das Stärkemehl aus den Früchten der wilden Kastanien zu gewinnen, nach Flandin. Flandin hat ein Verfahren angegeben, wonach man den stärkereichen Inhalt der Früchte der wilden Kastanien von seiner eigenthümlichen Bitterkeit befreien kann. Dieses besteht darin, dass man zu 100 Kilogr. des Markes jener Früchte 1—2 Kilogr. kohlensaures Natron mischt, nachher wäscht und durchseiht. Das Product, was auf solche Weise gewonnen wird, ist geeignet, anderen Nahrungsmitteln beigemischt zu werden, und daher ein Mittel zur Subsistenz mehr. Flandin hat auch eine Analyse der Früchte vorgenommen. (*Compt. rend. T. XXVII. p.* 349.)

Pharmacie.

Ueber Naphtha und deren Gebrauch als Heilmittel, v. Ure.

Der Fürst Woronzow, Obercommandeur der russischen Armee in Tscherkessien, und dessen Arzt, Dr. Andreosky, haben die Erfahrung gemacht, dass das Steinöl ein Mittel gegen Cholera ist. Ein gewisses Regiment Kosaken, welche sich eines Elixirs bedienten, das nach Andreosky's Untersuchung Steinöl enthielt, litt weit weniger als andere Truppen durch die Cholera. Nach später von Demselben angestellten Versuchen zeigte sich das Steinöl in allen Stadien der Krankheit nützlich; es wurde zu 15—20 Tropfen in einem Glase voll Wein verabreicht.

Nach Ure kommt das in Tscherkessien angewandte Steinöl von den nordwestlichen Küsten des caspischen Meeres. Die Quellen desselben liegen in der Nähe der Stadt Derbend, nicht weit vom Golf Baku.

Der Boden in der Nähe von Derbend ist ein thoniger Mergel, der ganz und gar von Steinöl durchdrungen ist. Das Oel, was hier emporquillt, hat eine blassgelbliche Farbe, wie das von Amiano bei Parma, aber ein spec. Gew. von 0,853, während das italienische ein spec. Gew. von 0,836 hat. Sein Siedepunct liegt bei ungefähr 151°. Bei der Destillation liefert es eine farblose Flüssigkeit von 0,728 spec. Gew. und 80° Siedepunct, die aber einen empyreumatischen und von dem des ursprünglichen Oels ganz verschiedenen Geruch angenommen hat. Das Bergöl von Barbadoes bester Sorte unterscheidet sich von diesem dadurch, dass es etwas mehr Bitumen enthält, hat aber denselben Geruch und liefert auch bei der Destillation ein leichteres und im Geruche von dem Naturproducte abweichendes Destillat.

Der Verf. ist der Meinung, dass sich in dem natürlichen Bergöle nicht dieselben Substanzen finden, wie in dem durch trockne Destillation der Steinkohlen entstehenden Theere. Wenigstens verhielt es sich so mit dem Steinöle der Kohlengruben von Derbyshire, wo selbst man seit einiger Zeit beträchtliche Mengen gewinnt. In diesem Oele waren nach den Untersuchungen von Mansfield und denen des Verf. nicht dieselben Beimischungen zu finden. Daher, und weil das Bergöl an so vielen verschiedenen Orten immer mit Wasser emporquillt, glaubt der Verf., dass das Steinöl nicht durch Einwirkung von Feuer auf verkohlende Substanzen entstanden, sondern vielmehr ein Product der Einwirkung des Wassers auf dergleichen sei.

Was die Heilkräfte des Steinöls von verschiedenen Farben, von dem grünen von Barbadoes bis zu dem gelben von Amiano, anbetrifft, so sind manche schon lange bekannt, und zwar bedient man sich desselben vorzugsweise als ein äusserliches Mittel. Die Art und Weise aber, wie man dieses Oel gewöhnlich applicirt, macht es eher zu einem die Haut röthenden und reizenden, als zu einem Reinigungs- oder erweichenden und besänftigenden Mittel. Nach dem Verf. ist es besonders empfehlenswerth, das Steinöl durch Seife zu incorporiren. Wenn eine solche Seife nachher wie gewöhnlich beim Waschen mit Wasser verwendet wird, so hinterlässt sie in den gereinigten Poren einen Anflug des Oels, welches auf solche Weise bei manchen Hautkrankheiten sehr nützliche Dienste thut. (*Pharm. Journ. and transact. Vol. VIII. p.* 65—67.)

Ueber Ersatzmittel für Chinin, von F. L. Winckler.

Bussy hat kürzlich (m. vergl. dies. Jahrg. S. 555) auf die Nothwendigkeit, Ersatzmittel für Chinin zu suchen, hingewiesen. Da bei dem immer steigenden Preise der Satz Bussy's, dass man sich bemühen müsse, andere Arzneimittel gegen Fieber statt des Chinins zu suchen, an und für sich seine Richtigkeit hat, so bemerkt Winckler, dass es zweckmässiger sei, zunächst auf solche Mittel überzugehen,

die sich in bestimmten und reinen Formen leichter darstellen lassen, und dem Chinin an Wirkung vielleicht gleich seien. Das Chinidin Winckler's wirkt dem Chinin ganz gleich; und wenn man das Cinchonin als weniger wirksam bezeichnet hat, so beruht dieses auf noch zu wenig wiederholten Versuchen. Nach Winckler wirkt, dem Zeugnisse ausgezeichneter Aerzte zufolge, das Cinchonin, selbst im reinen Zustande, in welchem dasselbe sich durch den kaum bemerkbaren bitterlichen Geschmack in vielen Fällen ganz besonders eignet und den Vorzug vor dem Chinin verdient, eben so fieberwidrig wie das Chinin, und versagt in Verbindung mit Säuren die Wirksamkeit nie. Dazu kommt, dass dieses Alkaloid in grösster Menge in denjenigen Rinden enthalten ist, welche durch die Anwendung des Chinins fast ganz verdrängt sind, z. B. die *China Huanuco*, *China rubiginosa*, und selbst in nicht unbeträchtlichen Mengen mehrerer Sorten gelber China, z. B. der *China flava carthagena*, *China flava fibrosa* u. s. w. vorkommt, von welchen Rinden, wie der Verf. mit Bestimmtheit in Erfahrung gebracht hat, grosse Vorräthe an den Seeplätzen aufgehäuft sind, und eben so sind die Vorräthe der chinidin- und chininhaltigen gelben Chinasorten sehr bedeutend.

Es folgt von selbst, dass man durch Anwendung des Cinchonins und Chinidins statt des Chinins den Verbrauch der echten Königschina bedeutend vermindern und somit einem Mangel noch auf längere Zeit hin vorbeugen kann. Auch das Chinoidin wird nach Winckler als sorgfältig gereinigtes Präparat noch nicht hinlänglich beachtet, wiewohl es bei den vorhandenen Vorräthen rathsam und eine zweckmässige Reinigungsmethode bei den gegenwärtig gemachten Erfahrungen leicht festzustellen wäre.

Hiernach leitet Winckler die Aufmerksamkeit auf das Beberin, das nach den Angaben englischer Aerzte ganz ähnlich wie Chinin wirken soll. Bei dem geringen Preise der Rinde ist dieses Alkaloid auch wohl mit nicht so grossen Kosten herzustellen.

So wie Bussy schon auf das Salicin verwiesen hat, hebt der Verf. den Vortheil hervor, der sich aus der Anwendung dieses inländischen Productes ergeben müsste; vielleicht könnte man dessen Wirkung durch Zusatz einer geringen Menge Chinin bis zu einem genügend wirksamen Grade erhöhen. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XVII. S.* 83—84.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber die Bereitung des *Hydrargyrum sulfurat. nigr.*, nach der *Ph. Bor. ed. VI.*, von F. L. Winckler. Die Vorschrift der Pharmakopöe zur Bereitung des schwarzen Schwefelquecksilbers ist: *Hydrarg. depurat. Sulphur. depurat. partes aequales. Mixta aqua humectata medio calore terantur, donec ab Acido nitrico nil Hydrargyri solvatur. Sit pulvis coloris nigerrimi.* Nach Winckler sollte die Prüfung des Präparates statt nach der Vorschrift der Pharmak. mit der Loupe angestellt werden, weil nach seinen Versuchen jeder durch Reiben dargestellte *Aethiops*

mineralis durch Schwefelsäure von 1,200 spec. Gew. bei Weisgluth und nach längerer Zeit vollständig zersetzt wird. (*Jahrb. d. prakt. Pharm. Bd. XVII. S.* 85.)

Ueber die Vorschrift der *Ph. Bor. ed. VI.* zur Bereitung der officinellen Blausäure, von Demsolden. — Winckler findet die Vorschrift der Preuss. Pharmakopöe zur Bereitung der officinellen Blausäure durchaus zweckmässig, man erhält eine Säure von 2 p. c. Blausäuregehalt. Es ist nach dem Verf. durchaus erforderlich, die Destillation im Wasserbade vorzunehmen, und den Cyangehalt nicht allein nach dem Gewichte des erhaltenen Cyansilbers, sondern auch nach dem Gewichte des durch die pyrochemische Zersetzung des erhaltenen Cyansilbers abgeschiedenen Silbers zu bestimmen. (*Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XVII. S.* 85.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld in Leipzig.



29. November 1848. № 54.

Redaction: *Dr. W. Knop.*

Chemie.

Ueber die Brenzweinsäure, von A. E. Arppe.

Arppe hat eine Untersuchung über die Brenzweinsäure und deren Salze angestellt. Für diese Säure hat Göbel 1825 die Formel $C_5 H_3 O_3$, Gruner 1831 die Formel $C_5 H_4 O_4$ und Pelouze 1835 die Formel $C_5 H_3 O_3$ aufgestellt. Aus der vorliegenden Untersuchung ergiebt sich, dass diese letztere, als Ausdruck der wasserfreien Säure, die richtige ist; nach Arppe hat die wasserhaltige Säure die Zusammensetzung: $C_5 H_3 O_3 + HO$, ihr Silbersalz ist $C_5 H_3 O_3$, AgO.

Zur Darstellung der Brenzweinsäure hat Arppe ein Verfahren benutzt, das schon beiläufig von Millon und Reiset, bei ihren Untersuchungen über die durch Contact hervorgebrachten chemischen Erscheinungen, angegeben ist, indem diese Chemiker fanden, dass Traubensäure mit Bimsstein, und Weinsäure mit Platinmohr vermischt, und destillirt ein an Brenzweinsäure reiches Destillat liefern. Dieser Angabe folgend, unterwarf der Verf. pulverisirte Weinsäure zu gleichen Theilen mit pulverisirtem Bimsstein gemischt, über offenem Kohlenfeuer der trocknen Destillation. Eine solche Operation geht ganz ruhig von sich, bis die Zersetzung vollendet und in der Retorte eine dunkelbraune Masse übrig geblieben ist; es entwickelt sich Kohlensäure, Wasser, etwas Essigsäure und brenzliches Oel, welches mit der Brenzweinsäure in die Vorlage übergeht und das Destillat als eine dünne Schicht bedeckt. Nachdem die Destillation vollendet

ist — welches, wenn man 2 Pfund Weinsäure genommen, gewöhnlich in 12 Stunden geschieht, — wird die übergegangene Flüssigkeit, welche stark sauer ist, mit Wasser vermischt, das Oel mittels eines nassen Filtrums von der Säure getrennt, die durchgegangene saure Auflösung in mässiger Wärme zur anfangenden Krystallisation abgedunstet und zum Anschiessen in Ruhe gelassen. Sie erstarrt dann zu einer stark gefärbten krystallinischen Masse, welche nach brenzlichem Oele und Essigsäure riecht, und, nachdem sie zwischen Löschpapier ausgepresst ist, eine lichtbraune Farbe hat. Diese unreine Säure kann nun zwischen mit Alkohol benetztem Löschpapier ausgebreitet und so gereinigt werden. Da aber hierbei auch viele Säure verloren geht, ist es zweckmässiger, die unreine Säure auf einer dicken Schicht Filtrirpapier auszubreiten, sie mit kleinen, Alkohol enthaltenden Glasgefässen zu umgeben und eine räumliche Glasglocke überzustürzen. Die Alkoholdämpfe schlagen sich auf das brenzliche Oel nieder und lösen dieses vorzugsweise auf; die gefärbte Auflösung wird vom Löschpapier eingesogen und die Säure, mit Abzug eines geringen Theils, bleibt mit vollkommen weisser Farbe zurück. Diese so entfärbte Säure ist aber noch nicht vollkommen rein, was man leicht aus ihrem Geruche schliessen kann. Sie wird deshalb in Wasser aufgelöst, mit Salpetersäure einige Zeit lang in gelinder Wärme digerirt und zur Krystallisation abgedampft. Gewöhnlich wird sie durch eine solche Behandlung so rein, dass man sie nur zu schmelzen braucht, um die überschüssige Salpetersäure auszutreiben und ein vollkommen farb- und geruchloses Product zu bekommen. Bei Anwendung der Salpetersäure zur Reinigung von Brenzweinsäure ist indessen zu bemerken, dass die letztere schon einen gewissen Grad von Reinheit haben muss, bevor man sie mit Salpetersäure behandeln darf. Denn nur die reine oder fast reine Brenzweinsäure widersteht der zersetzenden Einwirkung der Salpetersäure; die unreine aber wird gänzlich zerstört und liefert mehrere noch nicht studirte Zersetzungsproducte.

Die Ausbeute an reiner Brenzweinsäure, die nach dieser Bereitungsmethode gewonnen wird, beträgt ungefähr 7 p. c. der angewandten Weinsäure und ist daher um vielmal grösser als die, welche die trockne Destillation der ungemengten Weinsäure oder des sauren weinsauren Kali's liefert, die kaum auf 1 p. c. angeschlagen werden kann. Auch erhält man nach dem vom Verf. angegebenen Verfahren die Säure reiner und sicherer als nach irgend einer anderen Methode.

Eigenschaften der Brenzweinsäure. Die Brenzweinsäure kann man aus ihrer Auflösung in Wasser leicht krystallisirt erhalten. Durch Abdampfen ihrer Lösung über Schwefelsäure erhält man sie in klino-rhombischen Prismen. Ist die Säure rein, so zeigt sich beim Abdampfen keine Efflorescenz, die man bei der unreinen wahrnimmt. Sie hat einen angenehm sauren Geschmack wie Wein- oder Citronensäure. Die Brenzweinsäure ist vollkommen geruchlos; sie schmilzt bei + 100° und fängt an zu rauchen, und kocht bei + 190°, wobei das Thermometer nach und nach bis + 220° steigt, was auf einer

Veränderung der Säure beruht. Nach dem Erstarren bildet sie eine weisse, krystallische, glanzlose Masse. In Wasser ist sie so leicht auflöslich, dass ein Theil bei + 20° von 1½ Th. Wasser aufgenommen wird. Die wässrige Auflösung wird weder durch Abdunsten, noch durch Kochen zersetzt. Aether und Alkohol lösen sie ebenfalls in grosser Menge auf. Von Schwefelsäure wird sie im Kochen geschwärzt; Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure nehmen sie ohne Veränderung auf. Sie ist eine viel stärkere Säure als die Kohlensäure, welche sie aus ihren Verbindungen unter Brausen austreibt. Analyse der bei 100° geschmolzenen Brenzweinsäure:

C	45,50	45,57	45,57	5	=	375	45,43
H	6,09	5,93	6,02	4	=	50	6,09
O	48,41	48,50	48,41	4	=	400	48,49
	100,00	100,00	100,00	4		825	100,00.

Das Silbersalz hinterliess 62,40 Silber, woraus sich in Verbindung mit den vorstehenden Zahlen die Formel $C_5 H_3 O_3$, AgO, welche 62,43 Silber erfordert, berechnet. Zugleich bestätigen diese Analysen die von Pelouze für die Brenzweinsäure aufgestellte Formel: $C_5 H_3 O_3 + HO$.

Wasserfreie Brenzweinsäure, $C_5 H_3 O_3$, erhält man durch Destillation der Brenzweinsäure mit geschmolzener Phosphorsäure. Die Einwirkung findet sogleich statt, man sammelt bei einer Temperatur von 190° nur die erst und farblos übergehenden zwei Drittel. In diesem Zustande hat die wasserfreie Brenzweinsäure folgende Eigenschaften. Sie ist vollkommen farblos ölartig, bei + 20° noch geruchlos, bei + 40° nach Essigsäure riechend; sie schmeckt Anfangs süsslich, nachher scharf und zuletzt sauer wie die Brenzweinsäure; verschluckt verursacht sie im Schlunde ein stechendes Gefühl; sie ist schwerer als Wasser, bei − 10° noch flüssig. Sie kocht bei + 230° und verdunstet fast ohne Zersetzung. Sie ist vollkommen neutral, wird von Alkohol leicht aufgenommen und aus dieser Auflösung von Wasser in Form öliger Tropfen wieder ausgeschieden. Diese verschwinden aber allmälig und werden in krystallisirende Brenzweinsäure umgesetzt. Dieselbe Veränderung erleidet das Oel durch die Alkalien, nur geschieht diese Umsetzung dann viel geschwinder als durch Wasser.

Die Verbrennung der ölförmigen wasserfreien Brenzweinsäure hat folgende Resultate gegeben:

C	52,65	5	=	375,0	52,63
H	5,20	3	=	37,5	5,26
O	42,15	3	=	300,0	42,26
	100,00			712,5	100,00.

Brenzweinsaure Salze. Arppe hat eine grössere Reihe von Salzen untersucht, an dem unten citirten Orte aber nur, auf seine Originalabhandlung: *De acido pyro-tartarico.* Helsingfors, 1847 verweisend, die Formeln derselben angegeben. Diesen Formeln zufolge existiren saure, neutrale und basische Salze; die neutralen sind was-

serfrei oder wasserhaltig und haben die Formel: MO, $C_7 H_2 O_3$ + x HO und $M_2 O_3$, 3 $C_7 H_2 O_3$ + x HO. Dergleichen Salze liefern Silberoxyd, Bleioxyd, Eisenoxyd, Kali, Baryt, Strontian, Talkerde und andere Oxyde aus der Magnesiareihe.

Die sauren Salze und basischen Salze haben zum Theil eigenthümliche Formeln, welche folgende sind, wobei indessen, der Abkürzung wegen, $C_7 H_2 O_3$, oder das Symbol p Tr Berz. = t gesetzt ist:

Saure Salze:	Basische Salze:
CaO, t 5 (HO, t) + 2 HO	$Al_2 O_3$, 2 t + HO
$Fe_2 O_3$, t 15 (HO, t) + 3 HO	$Fe_2 O_3$, 2 t + 5 HO
GO, t 3 (HO, t)	3 $Fe_2 O_3$, t
NiO, t 3 (HO, t)	9 $Fe_2 O_3$, t + 10 HO
BaO, t HO, t + 2 HO	2 $Fe_2 O_3$, 3 t + HO
SrO, t HO, t + 2 HO	2 CuO, t + 2 HO
KO, t HO, t	2 PbO, t
NaO, t HO, t	3 PbO, t
NH_4O, t HO, t	2 SnO, t
3 BaO, t 2 (HO, t) + 3 HO.	2 ZnO, t + HO
	2 $Bi_2 O_3$, 3 t + 2 HO.
	$U_2 O_3$, 3 t + HO.

(*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI. S.* 73—80.)

Ueber den Farbstoff der *Morinda citrifolia*, von Th. Anderson.

Anderson hat aus der Wurzel der *Morinda citrifolia* einen eigenthümlichen krystallisirbaren Farbstoff, den er Morindin nennt, ausgezogen. Dieser Farbstoff hat die Zusammensetzung: $C_{28} H_{15} O_{15}$, und steht daher der Substanz, welche Schiel durch Sublimation des Krapppurpurs erhielt = $C_7 H_4 O_4$, oder $C_{28} H_{16} O_{16}$ (s. Centralbl. 1847, S. 82—83), aber auch dem Alizarin, wenn man Schunck's Formel damit vergleicht, sehr nahe. Dem Morindin kann durch Sublimation und Behandeln mit Schwefelsäure Wasser entzogen werden, wodurch es sich in einen anderen krystallinischen Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{28} H_{10} O_{10}$, den der Verf. Morindon nennt, verwandelt. Die letzte Substanz steht in ihrer Zusammensetzung wiederum dem Körper, den Schiel als Krapproth analysirte = $C_{14} H_5 O_5$, sehr nahe.

Vor einiger Zeit kam unter dem Namen Sooranjee eine Wurzel nach Glasgow, welche in der Färberei als Ersatzmittel des Krapps dienen sollte. Es gelang dem Verf. als er sich der Untersuchung dieser Wurzel unterzog, von Bombay Samen der Pflanze, welche diese Wurzel liefert, zu erhalten, nach deren genauerer Prüfung sich ergab, dass die Pflanze die *Morinda citrifolia*, jedenfalls eine *Morinda* sein müsse, wiewohl unglücklicher Weise von den ausgesäeten Samen kein einziger aufging, und die Untersuchung somit blos auf die Kennzeichen des Samens selbst beschränkt blieb. Die Gattung Morinda enthält in der That 6—7 Arten, die Farbstoffe enthalten, doch

sind bis jetzt nur *M. citrifolia* und *tinctoria* von Bedeutung geworden, die beide in verschiedenen Theilen Indiens wegen ihres Farbstoffs angebaut werden. Diese beiden Arten stehen sich einander aber so nahe, dass man sie vielleicht zu einer einzigen Art zusammenwerfen muss, und nachdem Alles in Erwägung gezogen ist, scheint es bestimmt genug erwiesen zu sein, dass *M. citrifolia* die Pflanze ist, von der diese Wurzel abstammt.

Das Farbmaterial Sooranjee besteht in der, in etwa 1—4 Zoll lange Stücke von ½—⅛ Zoll Durchmesser, zerschnittenen Wurzel dieser Pflanze. Kleine Stücke haben eine dicke Rinde, die daher einen verhältnissmässig grossen Theil solcher Wurzelmassen ausmacht, an grösseren Stücken ist die Rinde viel dünner. Ausserhalb ist ihre Farbe grünlichbraun, auf dem Bruche aber variirt die Färbung vom reinsten Gelb bis zum Braunroth, namentlich gilt dieses von der Rinde. Das Holz selbst hat nur einen gelblichen Schein, der in der Mitte am dunkelsten und dicht an der Rinde noch kaum wahrnehmbar ist; doch wird es durch Alkalien stark roth gefärbt, so dass an der Gegenwart eines Farbstoffs in der Wurzel nicht gezweifelt werden darf. Die Rinde löst sich leicht vom Holze ab, und zeigt wie das Holz selbst bei grossen Stücken auf den Ablösungsflächen einen eigenthümlichen Silberglanz, der bei den kleineren Stücken fehlt. Beim Kochen mit Wasser erhält man ein weingelbes Decoct, beim Kochen mit Alkohol eine tief rothe Tinctur.

Morindin, $C_{28} H_{15} O_{15}$. Die gepulverte, vom Holze befreite Rinde der Wurzel giebt beim Auskochen mit Alkohol eine tief braunrothe Tinctur, welche, siedend filtrirt, beim Erkalten einen flockigen Niederschlag fallen lässt, der das Morindin nebst einem anderen in der Wurzel enthaltenen rothen Farbstoff einschliesst. Das wässrige Decoct der Wurzel und der alkalische Auszug derselben eignen sich nicht so gut zur chemischen Untersuchung, weil im ersten Falle eine schleimige Materie mit gelöst wird, und im letzteren Falle ebenfalls Schwierigkeiten eintreten. Wenn dagegen das Auskochen der Wurzel mit Alkohol wiederholt wurde, so wurde die Farbe der Tincturen immer blässer, der Niederschlag aber, welcher sich beim Erkalten daraus absetzte, immer reiner und aus den letzten Abkochungen krystallinisch, gelbe strahlenförmige Krystalle bildend. Durch wiederholtes Auflösen in Weingeist von 50 p. c. wurde der dem Morindin beigemengte rothe Farbstoff entfernt, und das Morindin selbst von schön gelber Farbe erhalten. Indessen war es immer noch nicht rein und hinterliess beim Verbrennen noch gegen 0,47—0,32 p. c. Asche. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, der mit etwas Salzsäure versetzt war, gelang es, die Aschenbestandtheile hinwegzunehmen.

Reines Morindin setzt sich aus seiner Lösung in Weingeist in strahlenförmig gruppirten Krystallnadeln wawellitähnlich ab. Zusammengehäuft zeigen sie eine satt schwefelgelbe Farbe u. Seidenglanz. Sie lösen sich nur sehr wenig in kaltem Alkohol, mehr in heissem, namentlich verdünntem, kaum in absolutem Weingeist und gar nicht in Aether. Kaltes Wasser nimmt wenig, aber immerhin so viel, dass

es gelb wird, davon auf. In siedendem Wasser löst es sich, und macht diese Lösung beim Erkalten zu einer Gallerte erstarren, in der man keine Spur von Krystallisation wahrnimmt, und die sich nicht filtriren lässt. Alkalien lösen es mit schön orangegelber Farbe. Concentrirte Schwefelsäure färbt es tief purpurn, in dünnen Schichten violett aussehend. Nach vier und zwanzig Stunden fällte Wasser aus solcher Lösung einen gelben Niederschlag, der aber nicht die unveränderte Substanz mehr war, denn er war in kaltem Wasser ganz unlöslich und gab mit Ammoniak eine violette und nicht eine orangegelbe Lösung. Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. löst das Morindin in der Kälte langsam mit tief braunrother Farbe. Beim Erwärmen wird der Stoff zerstört, wobei sich keine Oxalsäure bildete.

Eine Lösung von Morindin giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen scharlachfarbenen Niederschlag, der ausserordentlich leicht zersetzbar ist, und nicht ohne Verlust an Farbstoff gewaschen werden kann. Mit den Lösungen von Baryt-, Strontian- und Kalksalzen erhält man voluminöse, wenig in Wasser lösliche Niederschläge. Eisenchlorid fällt die Lösung des Morindins nicht, färbt sie tief braun. Die mit Ammoniak versetzte Lösung des Morindins giebt bei Zusatz von Alaun das Morindin an die Thonerde ab, womit es einen rothen Lack bildet. Unter gleichen Umständen nimmt auch Eisenoxyd das Morindin auf, die Flüssigkeit über dem Niederschlage ist farblos, die Farbe des morindinhaltigen Eisenoxydniederschlags nicht von dem des Eisenoxydhydrats verschieden.

In verschlossenen Gefässen erhitzt, schmilzt das Morindin zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, fängt bei höherer Temperatur an zu kochen, indem es sich in einen schön orangegelben Dampf verwandelt, der sich an den kalten Stellen in langen rothen Krystallnadeln (Morindon) wieder absetzt. Bei dieser Sublimation hinterbleibt eine voluminöse Kohle. Die Analyse des bei 100° getrockneten Morindins hat ergeben:

C	55,46	55,40	28	=	2100,0	55,44
H	5,19	5,03	15	=	187,5	4,95
O	39,35	39,57	15	=	1500,0	39,61
	100,00	100,00			3787,5	100,00.

Bemerkenswerth ist es, dass der Farbstoff der Morinda in so vielfacher Hinsicht dem der Krappwurzel ähnlich ist, da die Morinda zur Familie der Cinchonaceen gehört, welche man selbst oft den Rubiaceen beiordnet. (Die Formel des lufttrocknen Alizarins nach SCHUNCK ist $= C_{14} H_8 O_7 = C_{28} H_{16} O_{14}$.) Diese Aehnlichkeit findet sich indessen nicht in dem Verhalten des Stoffs in der Färberei wieder, denn es gelang den Kattundruckern nicht, eine Farbe mit dem Sooranjee hervorzubringen, was nach dem Verf. in der Wirkung der gewöhnlichen Beizmittel seinen Grund hat. Bei lange Zeit fortgesetzter Digestion von mit Eisenbeize und Alaunbeize versehenen Zeugen befestigte sich die Farbe keineswegs auf das Zeug, und nachdem es mit Seife gewaschen war, fand man die Beizen auf den Zeugen

durchaus unverändert. Stellte man aber Versuche an mit Zeugen, die zur Türkischrothfärberei gebeizt waren, so erhielt man allerdings nach Verlauf mehrerer Stunden eine dauerhafte dunkelrothbraune, wiewohl nicht schöne Farbe. Dieses Verhalten steht im Einklange mit den von HUNTER bei den Hindus über die Art der Färberei mit der Morinda gemachten Erfahrungen. Denn hiernach wird das Zeug erst mit einer unvollkommenen Seife aus Natronlauge und Sesamöl getränkt, dann getrocknet, mit einem Aufguss der adstringirenden Früchte der *Terminalia chebula* behandelt, und darauf 4—5 Tage der Sonne ausgesetzt. Hierauf wird es mit Alaunlösung behandelt und wieder in der Sonne getrocknet. Zugleich wird die gepulverte Wurzel der *Morinda citrifolia* mit Sesamöl eingerieben, dann mit den Blüthen von *Lythrum fruticosum* Roxb. oder einer entsprechenden Menge Purvas (Galläpfel einer Mimosa) versetzt, und nun Alles zusammen 2—3 Stunden lang mit viel Wasser bei gelindem Feuer erhalten, und endlich bis zum Sieden erhitzt. Die rothe Farbe, welche man so erzeugt, ist mehr ihrer Dauerhaftigkeit als ihres Aussehens wegen geschätzt. Dieser ganze Process ist ein rohes Verfahren der Türkischrothfärberei.

M o r i n d o n, $C_{28} H_{10} O_{10}$, ist die oben bereits genannte Substanz, in welche sich das Morindin durch trockne Destillation verwandelt. Es bildet Krystalle, welche unter dem Mikroskope als vierseitige Prismen, die mit einer schief aufgesetzten Fläche begränzt sind, sich darstellen, und eine satt und schön rothe Farbe haben. Sie sind in kaltem und heissem Wasser ganz unlöslich, leicht löslich in Aether und Alkohol, aus welchen Lösungen man es bei langsamem Verdunsten in Krystallen wieder erhält. Alkalien lösen es mit prächtig violetter Farbe. Es löst sich in Schwefelsäure, mit derselben violetten Farbe, Wasser scheidet es aus solcher Lösung wieder aus. Seine Lösung in Ammoniak giebt mit Alaunlösung einen schön rothen Lack und einen kobaltblauen Niederschlag mit Barytwasser. Die zu folgender Analyse verwandte Substanz war blos mit Aether gewaschen, um empyreumatische Materien zu entfernen, und darauf bei 100° getrocknet. Die Analyse gab:

C	65,81	28	—	2100,0	65,11
H	4,18	10	—	125,0	3,87
O	30,01	10	—	1000,0	31,02
	100,00			3225,0	100,00.

Der Verf. vertraut diesen Resultaten indessen nicht völlig, weil die Analyse mit einer sehr geringen Quantität angestellt wurde. Dass indessen das Morindon in der That durch Wasserverlust aus dem Morindin entsteht, dafür spricht das oben beschriebene Verhalten des Morindins zu Schwefelsäure, wobei ein in Wasser unlöslicher und in Alkalien mit violetter Farbe löslichen Körper, also sehr wahrscheinlich Morindon, entsteht. Wenn die oben gegebene Formel richtig ist, so würde das Morindon mit dem Gentianin ($C_{14} H_5 O_5$ nach BAUMERT) polymer sein.

Das Morindon ist ein wahrer Farbstoff, der durch die gemeinen Beizmittel befestigt werden kann. Mit Thonerdebeize liefert er dunkelrosenrothe, mit Eisenbeize violette bis schwarze Farben; doch sind diese Farben nicht echt, auch befestigt sich das Morindon ziemlich stark auf den ungebeizten Stellen und lässt diese nicht völlig weiss. Eben so wird der durch Behandeln von Morindin mit Schwefelsäure erhaltene Körper durch die gemeinen Beizmittel gebunden, was für die Identität desselben mit dem durch Sublimation erzeugten Morindon ebenfalls spricht.

Der Verf. hebt noch besonders die Eigenthümlichkeit des Morindins, nur durch die türkischrothe Beize fixirt zu werden, hervor. Die neueren Untersuchungen über die Türkischrothfärberei haben gezeigt, dass das Oel, womit man die Zeuge vorbereitet, wenn es nachher unter dem Einflusse thierischer Materien (Dünger) der Luft ausgesetzt wird, in eine Art Harz verwandelt wird, das die eigentliche Beize für den Krappfarbstoff bildet. Weissgerber hat aus geölten Zeugen, die auf solche Weise für Rosenroth vorbereitet waren, mittels Aceton das Product, worein sich das Oel verwandelt, ausgezogen und gezeigt, dass die Zeuge, in dem Maasse als sie es verloren, weniger fähig wurden, den Farbstoff zu binden, während andererseits Zeuge, die man mit der im Aceton gelösten Substanz hinreichend versah, die Eigenschaft erhielten, aus dem Krappbade den Farbstoff bis zu den dunkelsten Färbungen auf sich niederzuschlagen. Diese Thatsachen finden in dem Verhalten des Morindins eine beiläufige Bestätigung, da dieses nur von der Türkischrothbeize aufgenommen wurde, und sich gegen Thonerdebeize ganz indifferent verhielt.

Daher glaubt der Verf. mit Persoz, dass man die Alaunbeize einst ganz verlassen werde, sobald nämlich der Färber im Stande ist, das Oel durch chemische Mittel in einen solchen Zustand zu versetzen, in welchem es als Beize wirkt. Versuche der Art sind allerdings eingeleitet, man hat Oel mit Salpetersäure, Chlorkalk etc. behandelt; doch muss das Princip wohl mehr von der wissenschaftlichen Seite aufgefasst werden, wenn man auf solchem Wege der Verbesserung zum Ziele gelangen soll. (*Chem. Gaz.* 1848. p. 313—321.)

Ueber Darstellung einiger Chromverbindungen, v. M. Traube.

Chromsäure. Man befolgt bei der Darstellung der Chromsäure aus zweifach-chromsaurem Kali mittels Schwefelsäure gewöhnlich entweder die Vorschrift von Fritzsche oder die von Warington. Bei Befolgung der ersten verliert man viel Chromsäure, indem ein grosser Theil in der Flüssigkeit gelöst bleibt, und stösst zugleich auf den Uebelstand, dass man bei Arbeiten im kleineren Maassstabe die Schwefelsäure nicht vollkommen abscheiden kann. Bei der zweiten Methode verbraucht man eine überflüssig grosse Menge Schwefelsäure. Der Verf. hat eine Reihe von Versuchen angestellt, um das passendste Verhältniss zwischen Säure und Salz auszumitteln,

und folgende Resultate erhalten: 1) Das zweifach-chromsaure Kali wird durch eine zweimal grössere Menge von Schwefelsäure, als zur Sättigung des Kali's gehört, in der Kälte nicht zersetzt. 2) Das zweifach-chromsaure Kali wird beim Erwärmen mit einer seinem Gewichte beinahe gleichen Menge Schwefelsäure zersetzt, wenn nur ½ Th. Wasser zugegen ist; dagegen krystallisirt beim Erkalten das zweifach-chromsaure Kali unverändert heraus, wenn 2 Theile Wasser zugegen sind. 3) Mindestens 9½ — 12½ Theile concentrirter Schwefelsäure müssen auf 1 Th. zweifach-chromsauren Kali's (in resp. 4½ oder 5½ Theilen Wasser gelöst) hinzugefügt werden, um Chromsäure zu erhalten, die durch Krystalle von saurem schwefelsaurem Kali nicht verunreinigt sein soll. Was an Schwefelsäure mehr zugefügt wird, dient blos dazu, um schönere Krystalle zu erhalten. Bei Anwendung von noch mehr Schwefelsäure, als die Warrington'sche Methode verlangt, wurden einmal Nadeln von 2 — 2¼ Zoll Länge und ½ Linie Breite erhalten.

Als sehr vortheilhaft empfiehlt der Verf. folgendes Verfahren der Darstellung der Chromsäure: Man erwärmt 1 Th. zweifach-chromsaures Kali mit 3½ Th. Schwefelsäure und 2½ Th. Wasser. Beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil des Kali's in Form von zweifach-schwefelsaurem Kali heraus. Zu der von diesen Krystallen abgegossenen Flüssigkeit setzt man noch 4 Th. Schwefelsäure hinzu; es fällt Chromsäure in rothen Flocken nieder. Man erwärmt, setzt nach und nach Wasser bis zur Auflösung dazu und dampft bis zum Erscheinen einer Krystallhaut ein. Nach dem Erkalten krystallisirt Chromsäure heraus. Die darüber stehende Schwefelsäure kann zur Zersetzung neuer Portionen zweifach-chromsauren Kali's dienen.

Die Reinigung der so erhaltenen, auf einem Ziegelsteine getrockneten Chromsäure kann man auf zweierlei Art bewerkstelligen. Einmal durch vorsichtiges Schmelzen im Luftbade. Hierbei bildet sich aus dem beigemengten chromsauren Kali und der Schwefelsäure unlösliches schwefelsaures Chromoxyd-Kali und unlösliches schwefelsaures Chromoxyd. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser behandelt, einige Zeit in Ruhe gelassen, die Chromsäurelösung von dem Bodensatze abgegossen und eingedampft. Nach dem zweiten Verfahren löst man die rohe Chromsäure in Wasser und setzt nach und nach Schwefelsäure hinzu, bis die Chromsäure eben gefällt wird. Dann dampft man bis zum Erscheinen der Krystallhaut ein und stellt das Ganze an einen ruhigen Ort. Man erhält um so schönere Krystalle, je grösser die Quantität des angewandten Lösungsmittels war. Die Krystalle werden auf einem Ziegelsteine getrocknet und zuletzt noch in Wasser umkrystallisirt. Durch blosses Umkrystallisiren in Wasser lässt sich die Chromsäure nicht so leicht und nicht ohne zu grossen Verlust (wegen ihrer Löslichkeit in Wasser) vom chromsauren Kali befreien.

Blaues schwefelsaures Chromoxyd erhält man durch Auflösen von 1 Th. aus Schwefelsäure umkrystallisirter Chromsäure und 3 Th. Wasser. Zu dieser während der Arbeit abgekühlten Mischung

lässt man allmälig Weingeist in Tropfen durch einen mit Papier verstopften Trichter fliessen. Nach beendigter Reduction der Chromsäure giesst man absoluten Alkohol hinzu, wodurch sofort blaues schwefelsaures Chromoxyd ausgefällt wird, das man mit Weingeist auswäscht.

Sollte durch unvorsichtiges Zutröpfeln des Alkohols die Wärmeentwickelung zu stark geworden und das schwefelsaure Chromoxyd in die grüne Modification übergegangen sein, so kocht man die Lösung mit Salpetersäure, die, wie Löwel gefunden hat, die grüne Modification rasch in die violette überführt, und fällt dann mit Alkohol. Uebrigens geht die violette Modification durch eine über 80° gesteigerte Temperatur nicht sogleich vollständig in die grüne über. Kocht man eine Lösung des blauen schwefelsauren Chromoxyds blos einmal auf, so erhält man durch Fällen mit starkem Alkohol einen grünen Syrup, der aber durch Schütteln oder durch einige Stunden ruhigen Stehens zum Theil zu Krystallen der blauen Salze erstarrt. Kocht man jedoch die violette Lösung längere Zeit, so erhält man durch Fällen mit starkem Alkohol einen grünen Syrup, der selbst nach einigen Tagen noch flüssig ist. Das blaue schwefelsaure Chromoxyd kann mit Alkohol, dessen Siedepunct 80° ist, gekocht werden, ohne in die grüne Modification überzugehen.

Dasselbe blaue Salz erhält man auch, indem man 1 Th. Chromsäure in 1½ Th. concentr. Schwefelsäure und 2¼ Th. Wasser auflöst, diese Lösung in eine flache Schale giesst, in welche man einen Porcellantiegel mit Aether stellt. Die ganze Masse erstarrt nach einigen Stunden zu kleinen Krystallen von schwefelsaurem Chromoxyd. Zur Vollendung der Reduction setzt man schliesslich einige Tropfen Weingeist dazu.

Chromalaun. Man löst 1 Th. zweifach-chromsaures Kali in 2 Th. Schwefelsäure und so viel Wasser bei geringer Erwärmung auf, dass das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur keine Krystalle absetzt. Diese Lösung wird, um zu starke Erwärmung zu vermeiden, allmälig in Weingeist eingetragen, der sich in einer, mit kaltem Wasser umgebenen Schale befindet. Ein grosser Theil des gebildeten Chromalauns fällt sofort in Gestalt eines Krystallmehls nieder. Die Mutterlauge dampft man nach Zusatz von ⅟₇ Gewichtstheil Salpetersäure, die den Uebergang in die grüne Modification verhindert, im Wasserbade bis fast zu ¼ des ursprünglichen Gewichtes (die zugefügte Salpetersäure mit eingerechnet) ein, fügt zu dem Rückstande einen gleichen Gewichtstheil Weingeist und lässt bis zum folgenden Tage stehen. Es krystallisirt der grösste Theil des in der Mutterlauge enthaltenen Chromalauns heraus. Die erhaltenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt, man löst sie in Wasser von 50° Temperatur. (*Ann. d. Chim. u. Pharm. Bd. LXVI. S.* 165—170.)

Analyse des Wiesbadner Kochbrunnens, von F. Lade.

Die Temperatur des quellenden Wassers ist 68,1° C. (54,5° R.). Das spec. Gew. bei 28,8° C. (23° R.) ist 1,0062. Bestandtheile:

	In 100 Grm. Wasser von 28,8° C.	Auf 1 Pfund = 7680 Gran ber.
Schwefelsaurer Kalk	0,00940	0,72192 Gran.
Chlorkalium	0,01799	1,38163 -
Chlornatrium	0,69298	53,22086 -
Chlorcalcium	0,04699	3,60883 -
Chlormagnesium	0,01575	1,20960 -
Brommagnesium	0,00168	0,12902 -
Kohlensaurer Kalk	0,04185	3,21408 -
Kohlensaure Magnesia	0,00066	0,05068 -
Kohlens. Eisenoxydul	0,00087	0,06681 -
Kieselerde	0,00623	0,47846 -
Summe der fixen Bestandtheile	0,83440	64,08189 -
Freie Kohlensäure	0,05013	3,84998 -
Summe aller Bestandtheile	0,88453	67,93187 -

Die 0,5013 Grm. Kohlensäure der ersten Spalte entsprechen bei der Temperatur der Quelle = 68,1° C. und bei Berücksichtigung der durch die Temper. bedingten Ausdehnung des Wassers 31,2671 Cub.-Centim. Die 3,84998 Gran der zweiten Spalte (1 Pfd. Wasser = 32 Cub.-Zoll) 10,00 Cub.-Zoll.

Das aus der Quelle aufsteigende Gas enthielt nach mehreren zu derselben Stunde vorgenommenen Versuchen in 100 Vol.

Kohlensäure	86,50
Stickstoff	13,07
Sauerstoff	0,43
	100,00.

Ausser den hier in Zahlen angegebenen Mengen der quantitativ bestimmten Bestandtheile konnten noch nachgewiesen werden: Ammoniak, Lithion, Mangan, Thonerde, Phosphorsäure, organische Materie. *(Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI. S. 170—174.)*

Kleine Mittheilungen.

Ueber den Asbest von Zöblitz, von E. Schmid. Bei Zöblitz kommt, eingewachsen in Serpentin, ein Asbest vor, der 4—6 Zoll lange lauchgrüne, parallelfaserige Stücke bildet, die sich leicht in völlig durchsichtige dünne, beim Reiben zwischen den Fingern feine Fasern bildende Platten spalten lassen. Diese Fasern lassen sich im Achatmörser nur schwierig zu Pulver zerreiben. Dagegen erhält man beim Glühen des Minerals blassgelbe, nicht schmelzbare Stücke, die sich sehr leicht zu dem feinsten Pulver zerreiben lassen. Feine Splitter kann man vor dem

Lothröhre schmelzen, wobei sie stark leuchten. Das spec. Gewicht des Minerals ist 2,60 — 2,65.

Die Analyse dieses Asbestes stimmt mit der des Chrysotils von v. Kobell und mit der des Baltimorits von Thomson im Sauerstoffverhältnisse nahe überein, nur ist beim Zöblitzer Asbest ein Theil der Talkerde durch Eisenoxydul und Natron ersetzt, während im Baltimorit blos Eisenoxydul deren Stelle vertritt. Die Analyse dieses Minerals hat die Formel $3\,RO + 2\,SiO_3 + 2\,HO$ ergeben, ihre Resultate sind:

		Sauerstoff.
Kieselerde	34,70	23,15
Thonerde	2,76	1,29
Eisenoxydul	10,03	2,23
Talkerde	29,96	11,60
Natron	1,98	0,02
Wasser	12,27	10,90
	100,70.	

(*Journ. f. prakt. Chem. Bd.* 45. *S.* 14—15.)

Ueber die Färbung des Harns nach dem Gebrauche der Rhabarber, von Schlossberger. In einer früheren Untersuchung hat der Verf. gemeinschaftlich mit Döpping nachgewiesen, dass die Rhabarberwurzel neben Holzfaser, Gerbstoff, Gallussäure, Zucker, kohlensaurem Kalk und unorganischen Salzen drei gefärbte Stoffe, das Phäoretin und Erythroretin dieser Chemiker, nebst der von Rochleder und Held in der *Parmelia parietina* entdeckten Chrysophansäure enthält. Ueber die bekannte Erscheinung, dass sich der Harn nach dem Gebrauche von Rhabarber färbt, hat Heller kürzlich beobachtet, dass der saure Harn eine gelbe, übrigens verschieden nüancirte Farbe, der natürlich oder künstlich alkalisch gewordene Harn aber eine rothgelbe bis dunkel blutrothe Farbe danach annimmt. Schlossberger hat durch Versuche nachgewiesen, dass das Phäoretin und Erythroretin die Substanzen sind, welche dem Harne solche Färbungen ertheilen, wie sie von Heller beim Rhabarberharn beschrieben sind; die Chrysophansäure schien wenig Einfluss auf diese Färbung auszuüben. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd.* LXVI. S. 83—86.)

Bereitung des Schlippe'schen Salzes, nach van der Corput. Man bringt in einen rothglühenden hessischen Tiegel ein Gemisch von folgender Zusammensetzung:

Verwittertes schwefels. Natron	8 Th.
Schwefelantimon	6
Holzkohle	3

Der Tiegel wird bedeckt und erhitzt, bis die flüssige Masse nicht mehr aufschäumt, worauf man die Masse mit einem Theile Schwefel und einer geeigneten Menge Wasser kocht. Aus der erkalteten Flüssigkeit erhält man nach kurzer Zeit farblose oder blassgelbliche Tetraëder, die in Weingeist unlöslich und in 3 Theilen kaltem Wasser löslich sind. Sie haben die Zusammensetzung $3\,NaS + SbS_5 + 18\,HO$. (*Chem. Gaz.* 1848. *p.* 268.)

Ueber buttersaures Kupferoxyd, von Lies. Nach den Beobachtungen Lies's ist das buttersaure Kupferoxyd isomorph mit dem essigsauren Kupferoxyd. Da die Essigsäure der Buttersäure homolog (im Sinne Gerhardt's) ist, so

hat der Verf. die Zusammensetzung des buttersauren Kupferoxyds, weil der Wassergehalt dieses Salzes nicht genau bestimmt war, ermittelt. Die Analysen führten zu der Formel:

$$C_8 H_7 Cu O_3 + HO$$

ähnlich der Formel: $C_4 H_3 Cu O_3 + HO$, d. h. des essigsauren Kupferoxyds. Diese beiden Salze liefern das erste gehörig erwiesene Beispiel des Isomorphismus zweier homologer Salze mit demselben Wassergehalte. (Compt. rend. T. XXVIII. p. 321.)

Pharmacie.

Chemisch-pharmaceutische Abhandlung über Kirschlorbeerblätter, Kirschlorbeerwasser und Bittermandelwasser, von P. H. Lepage.

Lepage, Apotheker zu Gisors, hat in besonderer Rücksicht auf Pharmacie eine Untersuchung über das Kirschlorbeerwasser und Bittermandelwasser angestellt, deren Ergebnisse in den nachfolgenden Artikeln enthalten sind.

1. Das flüchtige Oel und die Blausäure präexistiren in nicht geringer Menge in den Kirschlorbeerblättern, und können leicht durch Aether ausgezogen werden.

Es ist schon aus den Versuchen Winckler's bekannt, dass man beim Erhitzen der frischen Kirschlorbeerblätter im Wasserbade ein stark blausäurehaltiges Destillat erhält. Einen weiteren Beweis für die Präexistenz der Blausäure in den Blättern liefert Lepage, indem er fand, dass man durch Behandeln der frischen Blätter mit Aether einen Auszug erhält, der, wenn er bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, einen deutlich nach bitteren Mandeln riechenden und schmeckenden Rückstand lässt, dessen Lösung in Wasser nach Zusatz von Kali mit Eisenoxydulsalzen und Schwefelsäure einen blauen Niederschlag giebt.

2. Die medicinischen und toxikologischen Eigenschaften der getrockneten Kirschlorbeerblätter sind nicht mehr dieselben. Das präexistirende Oel und die Blausäure gehen beim Trocknen verloren. Denn als getrocknete Blätter ebenso, wie vorhin beschrieben wurde, behandelt wurden, nahm man an dem Rückstande weder den Geruch noch Geschmack des Bittermandelöls wahr, noch liess sich durch Reagentien Blausäure nachweisen.

3. Die Blätter enthalten einen Stoff, der sich auch in den getrockneten noch vorfindet und sich zum Emulsin wie Amygdalin verhält. Dieser Stoff ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem leicht, und in Weingeist noch leichter löslich.

Der Stoff, von welchem hier geredet wird, ist derselbe bittere Körper, den schon Winckler durch Ausziehen mit Weingeist dargestellt. Er findet sich nach Lepage, wenn man frische Blätter mit Wasser destillirt, in dem Decocte, welches in der Blase zurückbleibt.

Setzt man zu solchem Decocte eine Mandelemulsion, so entwickelt sich bald der Geruch nach blausäurehaltigem Bittermandelöl, und nach 24stündigem Stehen kann man von solchem Gemische ein mit beiden Körpern beladenes Wasser abziehen.

Zieht man getrocknete Blätter mit Weingeist von 22 — 36° Cartier (0,81 oder 0,835 spec. Gew.) aus, und lässt man den Weingeist verdunsten, so erhält man einen Rückstand, der bei Zusatz einer Emulsion von süssen Mandeln einen starken Geruch nach blausäurehaltigem Bittermandelöl entwickelt, und bei der Destillation ein mit beiden reichlich beladenes Wasser liefert.

4. Man erhält kein stärkeres Destillat, wenn die Blätter vor der Destillation erst einige Zeit für sich oder auch mit Zusatz einer Mandelemulsion macerirt werden.

Der vermuthete Erfolg eines Versuchs, bei dem die zerschnittenen frischen Kirschlorbeerblätter vor der Destillation mit einer Emulsinlösung macerirt wurden, scheiterte an der Unlöslichkeit jenes amygdalinähnlichen Körpers im kaltem Wasser, denn man erhielt ein Destillat, welches nicht mehr an Blausäure u. Oel enthielt, als das blos von Blättern abgezogene. Ausserdem liess sich der Stoff in dem Rückstande in der Blase, wie vorhin, nachweisen. Dieser Rückstand entwickelte, als er concentrirt und erkaltet war, nun bei Zusatz von Emulsinlösung einen eigenthümlichen Geruch nach flüchtigem Oele und Blausäure.

5. Das aus trocknen Blättern nach ihrer heissen Digestion mit Mandelmilch erhaltene Destillat enthält weit weniger Blausäure als das aus frischen, und darf dem letzteren nicht substituirt werden.

Zieht man statt mit Alkohol die Blätter mit heissem Wasser aus, so erhält man zwar, wenn zu der erkalteten Flüssigkeit Mandelmilch gesetzt wird, noch deutliche Zeichen von Blausäure und Bittermandelöl, es sind aber die Mengen beider Körper gering.

6. Wurden trockne Blätter, ohne Zusatz von Mandelmilch, mit Wasser destillirt, so fand sich im Destillate eine nur sehr geringe Menge von Blausäure vor, während Bittermandelöl gar nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

Nach den Resultaten der bis jetzt mitgetheilten Versuche müssten der ätherische und der weingeistige Auszug der Kirschlorbeerblätter zwei sehr passende Formen von Arzneimitteln sein. Alle Blätter, welche zu den vorstehenden Versuchen dienten, waren im Monate Juli gesammelt.

7. Zur Prüfung der Güte eines Kirschlorbeerwassers und Bittermandelwassers muss man ausser den Reagentien auf Blausäure auch noch solche, welche das flüchtige Oel anzeigen, anwenden; letztere sind Ammoniak, Kupferoxydammoniak, Iod und Brom, vielleicht auch Chlor.

Wenn man Kirschlorbeer- oder Bittermandelwasser mit 1/8 — 1/8 ihres Volums Ammoniakflüssigkeit schüttelt, so trübt sich das eine wie das andere; diese Reaction muss binnen einer Stunde erfolgt sein. Sie tritt aber auch noch ein, wenn man die Wasser mit ihrem fünf- bis sechsfachen Volum Wasser verdünnt hat, nur

erscheint sie später und nicht so milchweiss. Diese Trübung verschwindet nicht durch grösseren Zusatz von Ammoniak, dagegen durch Alkohol und Aether. An und für sich setzt sich der Niederschlag schwierig ab, nach dem Trocknen schmilzt er sehr leicht, wenn er erhitzt wird. Zur Unterscheidung des Bittermandelwassers und Kirschlorbeerwassers kann das Ammoniak nicht dienen.

Setzt man zu dem einen oder anderen der beiden Wässer tropfenweise eine viel überschüssiges Ammoniak enthaltende Kupfersalzlösung, so entsteht fast augenblicklich eine milchige Trübung, wie durch reines Ammoniak, allein nach 1—2 Stunden bemerkt man darin einen voluminösen flockigen Niederschlag. Beim Schütteln der Flüssigkeit begeben sich die Flocken in Form einer gelblichen, harzartigen Masse auf die Oberfläche. Lässt man sie 24 Stunden stehen, so setzt sie sich ab und nun sieht die Flüssigkeit farblos aus; erhitzt man letztere zur Austreibung des anhängenden Ammoniaks und steckt ein blankes Eisen hinein, so überzieht sich dieses nicht im Geringsten mit Kupfer, obschon man von letzterem Metalle eine nicht unbedeutende Menge aufgelöst findet. Der gelbliche Niederschlag schmilzt leicht, löst sich leicht in Alkohol und Aether und enthält keine Spur von Kupfer.

Wenn man eine sehr verdünnte Auflösung von Kupfervitriol, 5 Th. Salz auf 30 Th. Wasser, in Bittermandelwasser oder Kirschlorbeerwasser mit einigen Tropfen einer sehr ammoniakalischen Kaliumeisencyanürlösung versetzt, so entsteht ein weisslicher Niederschlag, der in Aether und Weingeist löslich ist.

Eine Lösung von 1 Th. Iodkalium in 600 Th. Kirschlorbeer- oder Bittermandelwasser wird von Quecksilberchlorid sogleich weiss gefällt; der Niederschlag löst sich in Iodkalium auf. Nimmt man mehr als 1 Th. Iodkalium auf 5—600 Th. Wasser, so entsteht ein zinnoberrother Niederschlag.

15—20 Tropfen Iodtinctur geben mit 1 Unze Kirschlorbeer- oder Bittermandelwasser eine farblose Mischung, welche stark sauer reagirt und Stärkemehl nicht bläuet. Dampft man die Mischung in gelinder Wärme ein, so zeigen sich, wenn etwa ⅕ verdunstet sind, ölige, fast farblose Tropfen von stechendem, dem Bittermandelöle ähnlichem Geschmacke, die sich in Aether und Alkohol lösen und auf Zusatz von Salpetersäure Iod abgeben.

Von Brom ertheilen 2—3 Tropfen 10—12 Drachmen des einen wie anderen Wassers schon eine schwache Färbung und Geruch. Uebrigens verhielt sich diese Flüssigkeit ähnlich wie die vorige.

8. Dass schwefels. Chinin für sich (Aschoff) und in Weinsäure gelöst (Rhigini) zur Unterscheidung der beiden Wässer dienen könne, hat Lepage nicht bestätigt gefunden. Dagegen eignet sich zu diesem Zwecke das Goldchlorid sehr gut.

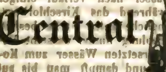
Das Goldchlorid, was durch flüchtige Oele so leicht reducirt wird und mehr oder weniger intensiv violett gefärbtes Goldpulver fallen lässt, zeigt diese Reaction niemals mit dem Kirschlorbeer- oder

Bittermandelwasser. Hat man z. B. 25—30 Tropfen Goldlösung, in dem Verhältnisse von 1 Th. Chlorid und 100 Th. Wasser bereitet, zu 1 Unze eines der beiden Wässer gesetzt, so findet man die Anfangs gelbe Färbung im Bittermandelwasser nach Verlauf einiger Stunden völlig wieder verschwunden, während das Kirschlorbeerwasser noch nach 24 Stunden die anfängliche gelbe Farbe besitzt. Diese Probe gab bei mehrmaliger Wiederholung immer dasselbe Resultat. Bringt man die mit Goldchlorid versetzten Wässer zum Kochen, so werden beide sogleich entfärbt, und dampft man bis auf ⅙ des ursprünglichen Volums ab, so bildet sich ein geringer gelber Absatz. Die darüber stehende Flüssigkeit reagirt stark sauer; Zinnchlorür bewirkt darin keine Veränderung. Es hat sich hier gewiss Cyangold und Salzsäure gebildet.

9. Wenn Kirschlorbeer- und Bittermandelwasser oft mit der Luft in Berührung kommen, so verlieren sie alle Blausäure und alles Oel; das erstere hält sich besser als das letztere. Unter den Zersetzungsproducten findet man Ammoniak und einen gelben Absatz, der letztere zeigt sich aber auch nach längerem Aufbewahren in gut verschlossenen Gefässen, worin sich das Wasser ein Jahr lang gut hält. (*Journ. de Chim. méd. 3. Sér. T. IV. p.* 365—383.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld in Leipzig.

Pharmaceutisches



Central Blatt.

2. December 1848. № 55.

Redaction: Dr. W. Knop.

Chemie.

Untersuchung der Ochsengalle, von Ad. Strecker.

Wie der früher (s. dies. Jahrg. S. 131) veröffentlichte Theil der Untersuchung, bestätigt auch die weitere Fortsetzung derselben, die vorzugsweise von Demarçay, Liebig, Theyer und Schlosser vertretene Ansicht über die Constitution der Galle, wonach man dieselbe als Natronsalz einer organischen Substanz von der Natur der Säuren, und nicht als einen indifferenten, sich erst durch Zersetzung in Säuren, Ammoniak und Taurin verwandelnden organischen Körper (Berzelius, Mulder) zu betrachten hat.

Strecker zeigt gegenwärtig durch weitere Versuche, dass, wie schon in der früheren Arbeit angedeutet wurde, jene organische Substanz nicht eine einzige Säure, sondern ein Gemenge von einer stickstoffhaltigen schwefelfreien Säure (Cholsäure), die durch neutral essigsaures Bleioxyd gefällt wird, und einer zweiten schwefel- und stickstoffhaltigen Säure (Choleinsäure), die nach der Ausfällung der ersten an basisch essigsaures Bleioxyd gebunden werden kann, ist, und dass die von Fett etc. gereinigte Galle ausser cholsauren und choleinsauren Salzen, deren Basen vorzugsweise Natron und wechselnde Mengen von Talkerde, Kali und Ammoniak sind, keine anderen Bestandtheile weiter enthält. Die Annahme, dass die Galle im frischen Zustande aus einem einzigen Stoffe bestehe, der sich erst durch eingetretene Zersetzung in mehrere Säuren, Fellinsäure, Cholinsäure,

Bilifellinsäure und Bilicholinsäure spalte, erklärt Strecker für einen Irrthum; man kann umgekehrt aus den beiden Hauptbestandtheilen der Galle, sowohl durch Zersetzung mit Säuren als mit Basen, eine einzige Säure erhalten.

Die Cholsäure ist vom Verf. schon durch seine frühere Untersuchung zur Genüge nachgewiesen; im Folgenden sind noch weitere Thatsachen über die Eigenschaften der Salze und die Zersetzungsproducte dieser Säure, welche letztere über ihre Zusammensetzung namentlich Aufschluss geben, bekannt gemacht. Unter Einwirkung von Alkalien spaltet sich die Cholsäure in Glycocoll und Cholalsäure (Demarçay's Cholsäure), unter der Einwirkung von Säuren geht sie durch einige Zwischenproducte, welche zuerst in Körpern von der Zusammensetzung der Cholsäure — Wasser zu bestehen scheinen, hindurch in Glycocoll und Demarçay's Choloidinsäure über. Die Choloidinsäure selbst verwandelt sich bei längerem Kochen mit Salzsäure in das Dyslysin von Berzelius. Die Cholalsäure geht, wenn sie für sich mit starker Salzsäure gekocht wird, auch in Choloïdinsäure und endlich in Dyslysin über. Dieselben Producte treten auf, wenn die Cholalsäure erhöhter Temperatur ausgesetzt wird: sie verwandelt sich unter Wasserverlust erst in Choloidinsäure und bei noch höherer und mit nochmaligem Wasserverluste in Dyslysin.

Was endlich die schwefel- und stickstoffhaltige Säure, die der Verf. Choleinsäure nennt, anbetrifft, so hat der Verf. ihre Zusammensetzung, da die Säure äusserst unbeständig ist, nur aus der Natur ihrer Zersetzungsproducte bestimmt. Sie hat eine der Cholsäure ähnliche Constitution; so wie diese letzte eine gepaarte Verbindung von Cholalsäure mit Glycocoll ist, erweist sich die Choleinsäure als eine gepaarte Verbindung von Cholalsäure mit Taurin.

Zersetzungsproducte der Cholsäure durch Alkalien. Versetzt man die Lösung eines cholsauren Salzes mit Kalilauge so weit, dass sich noch kein cholsaures Kali ausscheidet, so sondert sich beim Kochen aus der concentrirten Lauge erst ein amorphes Kalisalz aus, das bei Ersetzung des verdunstenden Wassers und 24—36 Stunden lang fortgesetztem Kochen krystallinisch wird. Aus diesem Salze, das man in Wasser gelöst hat, scheidet Salzsäure die stickstofffreie Cholalsäure (Demarçay's Cholsäure) ab. Der Stickstoff der Cholsäure ist in der Substanz, die in der alkalischen, vom cholalsauren Kali getrennten Flüssigkeit gelöst blieb, enthalten, und diese Substanz ist Leimzucker oder Glycocoll.

Besser verläuft der ganze Process, wenn man die Zersetzung der Cholsäure statt mit Kali mit Baryt bewerkstelligt, weil der Ueberschuss an alkalischer Erde, wenn sich der cholalsaure Baryt nebst überschüssigem Barythydrat beim Erkalten abgeschieden hat, leicht mittels Kohlensäure aus der Flüssigkeit entfernen lässt, wenn in derselben das Glycocoll nachgewiesen werden soll. Da in dieser Lösung aber auch noch cholalsaurer Baryt gelöst bleibt, so muss durch Zusatz von Salzsäure zu der vom kohlensauren Baryt abfiltrirten Lösung die in Wasser unlösliche Cholalsäure abgeschieden werden, wo-

durch neben dem Glycocoll noch Chlorbarium in Lösung bleibt. Man scheidet nun durch Schwefelsäure den Baryt, und durch nachheriges Kochen der davon abfiltrirten Flüssigkeit mit Bleioxydhydrat die Salzsäure und Schwefelsäure ab, worauf die Flüssigkeit stark bleihaltig ist. Das Blei wird mit Schwefelwasserstoff entfernt, und die Flüssigkeit abgedampft; sie liefert krystallisirtes Glycocoll.

Somit besteht der ganze Zersetzungsprocess der Cholsäure durch Alkalien in einer Spaltung derselben in Cholalsäure und Glycocoll. Geringe Mengen daneben auftretender Substanzen, nämlich Ammoniak und ein flüchtiger ölartiger Körper von widrigem Geruche, sind secundäre Zersetzungsproducte des Glycocolls. Mehrere Grammen reines Glycocoll, mit einer concentrirten Lösung von Barythydrat 3 Tage lang ununterbrochen gekocht, lieferten ein Destillat, das neben Ammoniak denselben stark riechenden Körper enthielt, der auch bei der Zersetzung der Cholsäure auftrat, beide waren aber in sehr geringer Menge vorhanden, so dass 2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure zur Neutralisation des Ammoniaks vollkommen hinreichten. Das nach Entfernung des Baryts wieder erhaltene Glycocoll hatte sich dem Ansehen nach nicht vermindert, und enthielt nur eine Spur einer in Aether löslichen, krystallisirbaren Substanz.

Cholalsäure, C_{48} H_{40} O_{10} (mit verschiedenem Wassergehalte). Die aus ihrem Barytsalze oder Kalisalze mittels Salzsäure ausgefällte Cholalsäure ist zuerst harzartig; man lässt sie so lange in der Flüssigkeit, bis sie fest und zerreiblich geworden ist, was man durch Zusatz weniger Tropfen Aether beschleunigen kann. Hierauf bringt man sie auf ein Filter, wäscht sie mit kaltem Wasser aus und löst sie in kochendem Alkohol auf, woraus sie sich beim Erkalten in Krystallen abscheidet. Sollten die Krystalle gefärbt sein, so ist es zweckmässig, dieselben zu pulvern und mit wenig Aether auszuziehen, worin der Farbstoff vorzugsweise gelöst wird.

Die auf die angegebene Weise erhaltenen Krystalle, meist Tetraëder, seltener Quadratoctaëder, sind farblos, glasglänzend, leicht zerbrechlich; an trocknen Luft wird ihre Oberfläche bald trübe und unter Wasserverlust werden die Krystalle undurchsichtig. Sie schmecken etwas bitter, mit einem unbedeutenden süssen Nachgeschmacke. Sie erfordern 750 Th. kochendes Wasser und 4000 Th. kaltes Wasser zur Lösung. In kochendem Alkohol lösen sie sich in bedeutender Menge, aber nur langsam auf, und beim Erkalten krystallisirt ein Theil wieder heraus; bei nicht vollkommen gesättigten Lösungen fängt die Krystallisation erst nach vielen Stunden an und dauert lange Zeit fort; 1000 Th. kalter Alkohol von 70 p. c. behalten 48 Th. trockner Cholalsäure gelöst. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Wasser milchig getrübt und bei ruhigem Stehen scheiden sich nadelförmige, starkglänzende Krystalle aus, in der Regel vermengt mit Tetraëdern. Ein Gewichtstheil Cholalsäure bedarf 27 Th. Aether zur Lösung. Die ätherische Lösung, welche man durch Schütteln von Aether mit frisch aus der alkalischen Lösung gefällter Cholalsäure erhält, setzt bei freiwilligem Verdunsten farblose, durchsich-

tige Krystalle ab, welche an trockner Luft nicht verwittern. Die aus ätherischen Lösungen krystallisirte Säure $C_{48} H_{41} O_{11} + HO$ bildet, der Winkelmessung zufolge, gerade rhombische Krystalle, meistens Tafeln. Die aus einer siedenden alkoholischen Lösung beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle $C_{48} H_{40} O_{10} + 5 HO$ gehören dagegen dem quadratischen Systeme an.

Die in Tetraëdern oder Quadratoctaëdern krystallisirte Säure verliert sehr langsam, übrigens vollständig, sämmtliches Krystallwasser (wovon die quadratische Form 9,9 p. c. = 5 At. enthält), wenn sie bei 100° getrocknet wird, worauf man sie auf 150° und höher erhitzen kann, ohne dass sie noch ferner an Gewicht verliert. Sie verändert dabei ihre Form nicht und bleibt undurchsichtig und weiss. Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure gab:

C	70,54	70,49	69,91	48	=	288	70,59
H	9,84	9,90	9,70	40	=	40	9,80
O	19,62	19,61	20,39	10	=	80	19,61
	100,00	100,00	100,00			408	100,00.

Die rhombisch krystallisirende Säure enthält überhaupt (lufttrocken) 2 Atome Krystallwasser, wovon sie bei 100° nur eins verliert. Analyse der

	lufttrocknen Säure.			bei 100° getrockneten Säure.				
C	68,3	48	67,6	68,7	69,2	69,0	48	69,1
H	10,0	42	9,9	9,8	9,9	9,8	41	9,8
O	21,7	12	22,5	21,5	20,9	21,2	11	21,1
	100,0		100,0	100,0	100,0	100,0		100,0.

Doch erhielt man auch einmal, als die rhombisch krystallisirende Säure 14 Tage lang bei 100° getrocknet war, die Resultate der Säure von der Zusammensetzung $C_{48} H_{40} O_{10}$.

Endlich zeigt die aus Alkohol auf Zusatz von Wasser in Nadeln krystallisirende Säure auch noch einige Abweichungen von den beiden vorigen Säuren. Sie verlor nämlich bei 100° 2,4 p. c. und auf 140° erwärmt 4,8 p. c. Wasser. Bei stärkerem Erhitzen, auf 145°, schmolz die Säure theilweise und färbte sich gelb. Hiernach scheint die Formel dieser Säure $C_{48} H_{40} O_{10} + 2 HO$ zu sein; bei 100° entweicht 1 Atom Wasser = 2,1 p. c. und bei 140° verliert die Säure beide Atome Wasser = 4,2 p. c.

Diese drei verschiedenen Formen der Cholalsäure sind in der That nichts weiter als Modificationen einer und derselben Säure, die vielleicht den drei Modificationen ihres Ursprunges, der Cholsäure, Paracholsäure und amorphen Cholsäure entsprechen, denn es zeigen nicht nur die aus diesen Säuren dargestellten Salze keinen Unterschied in ihren Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung, sondern man kann auch durch Anwendung eines anderen Lösungsmittels bei richtiger Beobachtung der Verhältnisse jede Modification in einen beliebigen anderen Zustand überführen.

Die Salze der Cholalsäure, $C_{48} H_{39} O_9, MO$, haben im Allgemeinen einen stark bitteren Geschmack, der zugleich etwas süsslich ist, und sind sämmtlich in Weingeist löslich. Sie geben, mit Zuckerlösung und concentrirter Schwefelsäure erwärmt, die violette Färbung wie cholsaure Salze. Die Cholalsäure wird von verdünnter Kalilauge oder Natronlauge, sowie von wässrigem Ammoniak in reichlicher Menge aufgenommen. In den Lösungen der kohlensauren Alkalien löst sie sich beim Erwärmen unter Entwickelung von Kohlensäure auf. Beim Abdampfen der neutralen Lösung in der Wärme scheidet sich das cholalsaure Alkali krystallinisch aus; bei freiwilligem Verdunsten dagegen bleibt es als firnissglänzender, amorpher Rückstand. Derselbe löst sich in Alkohol leicht auf und bleibt beim Verdunsten der Lösung krystallinisch zurück. Eine wässrige Lösung von cholalsaurem Kali, die etwa 3 p. c. Cholalsäure enthält, zeigt folgende Reactionen. Mit Chlorbarium entsteht kein Niederschlag, der indessen bei concentrirteren Lösungen der Cholalsäure in Flocken erscheint; mit Chlorcalcium wird die ganze Flüssigkeit kleisterartig, dick, und bei Zusatz einiger Tropfen Aether bilden sich nach einiger Zeit in der Flüssigkeit nadelförmige Krystalle. Mit essigsaurem Kupferoxyd entsteht ein starker, bläulichweisser Niederschlag. Mit Manganoxydullösung entsteht ein flockiger, halbkrystallinischer Niederschlag; mit Quecksilberchlorid ein weisser, beim Kochen theilweise sich lösender Niederschlag; ebenso mit Quecksilberoxydullösung; mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht gleichfalls ein starker, weisser Niederschlag, der beim Kochen in der Flüssigkeit, ohne geschwärzt zu werden, sich theilweise löst.

Cholalsaures Kali $KO, C_{48} H_{39} O_9$ (bei 100—150° getr.) erhält man durch Neutralisiren der alkoholischen Lösung von Cholalsäure mit Kali und versetzten sich mit Aether, worauf nach kurzer Zeit das Kalisalz in Nadeln ausscheidet. Auch beim Abdampfen der alkoholischen Lösung erhält man es in feinen Krystallen. Das bei 100° getrocknete Salz verträgt ohne die geringste Veränderung eine Temperatur von 150°. Bei stärkerem Erbitzen schmilzt es und verbrennt endlich unter starkem Aufblähen. Innerhalb jener Temperaturgrade getrocknet gab die Analyse:

C	63,98	63,90	48	—	288	64,56
H	8,79	8,73	39	—	39	8,74
O	16,05	16,85	9	—	72	16,14
KO	11,18	10,52	1	—	47,1	10,56
	100,00	100,00			446,1	100,00.

Cholalsaures Natron ist dem Kalisalze ganz ähnlich.

Cholalsaures Ammoniak wird erhalten, wenn man Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Cholalsäure leitet und Aether hinzufügt, worauf sich prismatische oder nadelförmige Krystalle ausscheiden. Kocht man die wässerige Lösung derselben, so entweicht Ammoniak; nach längerer Zeit trübt sich dieselbe und beim Abdampfen bleibt eine harzartige Masse, die nur noch wenig Ammo-

niak enthält und sauer reagirt. Auch bei längerem Stehen des Ammoniaksalzes an der Luft verliert dasselbe Ammoniak und verhält sich demnach dem cholsauren Ammoniak vollkommen ähnlich.

Cholalsaurer Baryt, BaO, C_{48} H_{39} O_9 (bei 100° getr.). Cholalsäure wird von Barytwasser in nicht unbedeutender Menge aufgenommen. Fällt man den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure, erhitzt hierauf zum Kochen und verdampft die von dem kohlensauren Baryt abfiltrirte Lösung, so bedeckt sich dieselbe, in dem Maasse als Wasser entweicht, mit einer krystallinischen, auf der unteren Seite seideglänzenden, oben warzenförmigen Haut von reinem cholalsaurem Baryt. Derselbe bedarf 30 Theile kaltes und 23 Theile kochendes Wasser zur Lösung. In Alkohol löst er sich weit leichter und bleibt beim Verdampfen gleichfalls krystallinisch zurück.

Leitet man Kohlensäure in die wässerige Lösung dieses Salzes, so fällt nach einiger Zeit kohlensaurer Baryt und die Säure aus der Lösung; letztere lässt sich durch Alkohol oder Aether, worin sie sich löst, von dem Baryt trennen und es zeigt sich hierbei, dass der Niederschlag kein zweifach cholalsaurer Baryt ist. Erhitzt man die Flüssigkeit nebst dem Niederschlage, so verschwindet letzterer grösstentheils, doch wird die Flüssigkeit nicht ganz klar und ein Theil der Cholalsäure bleibt ungelöst. Aus der alkoholischen Lösung des Barytsalzes scheidet Kohlensäure den Barytgehalt fast vollständig ab.

Analyse des bei 100° getr. Salzes:

C				60,25	59,94	60,02	48	288	60,58
H				8,32	8,21	8,24	39	39	8,20
O							9	72	15,15
BaO	15,94	16,20	16,07	16,04			1	76,4	16,07
								475,4	100,00.

Cholalsaurer Kalk, CaO, C_{48} H_{39} O_9 (bei 100° getr.). Die wässerige Lösung des cholalsauren Baryts giebt mit Chlorcalcium einen dicken molkigen Niederschlag, der auf Zusatz von Aether krystallisirt und sich hierauf auswaschen lässt. Dieses Kalksalz ist in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich, leichter in heissem. Es enthielt nach einer Bestimmung 6,64 p. c. Kalk; die Formel verlangt 6,56 p. c. Kalk.

Cholalsaures Silberoxyd. Eine Lösung von cholals. Baryt in 100 Theilen Wasser giebt mit salpetersaurem Silberoxyd noch einen starken Niederschlag, der sich beim Kochen theilweise löst und sich beim Erkalten meistens krystallinisch wieder ausscheidet. Versetzt man die wässerige Lösung des Silbersalzes mit wenig Essigsäure, so wird sie milchig und nach einiger Zeit haben sich sehr unbedeutende Mengen krystallisirter Cholalsäure abgeschieden. Das Silbersalz wird bei 100° nach und nach schwarz. In Alkohol löst es sich leicht auf.

Constitution der Cholsäure. Während in dem Bisherigen die Zusammensetzung der Cholalsäure bestimmt, und bereits Eingangs angegeben wurde, dass sich bei der Umbildung der Chol-

säure in Cholalsäure Glycocoll abscheidet, das der Verfasser aus seinen Eigenschaften und durch die Analyse unzweifelhaft darthat, blieb es noch übrig, aus diesen Zersetzungsproducten die Constitution der Cholsäure darzuthun; (Cholsäure = $C_{52} H_{43} NO_{12}$ und Cholalsäure = $C_{48} H_{40} O_{10}$ und Glycocoll = $C_4 H_5 NO_4$). Es ist nun:

$$C_{48} H_{40} O_{10} + C_4 H_5 NO_4 - 2HO = C_{52} H_{43} NO_{12}$$

welche Gleichung zeigt, dass die Constitution der Cholsäure der der Hippursäure vollkommen analog ist, indem 1 At. Benzoesäure + 1 At. Glycocoll — 2 At. Wasser die Zusammensetzung der Hippursäure ausdrücken.

Zersetzungsproducte der Cholsäure durch Säuren: Choloidinsäure, Dyslysin und Glycocoll. In starker Salzsäure oder concentrirter Schwefelsäure löst sich die Cholsäure in der Kälte leicht auf, und ein Zusatz von Wasser scheidet sie wieder unverändert ab. Erhitzt man aber die Lösung zum Kochen, so trübt sie sich nach kurzer Zeit und es scheiden sich ölartige Tropfen ab, die beim Erkalten der Flüssigkeit fest und harzartig werden. Giesst man die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Körper ab und verdampft sie, so bleibt, im Falle man Salzsäure angewendet hatte, nur eine geringe Menge eines Rückstandes, der aus einem harzartigen Körper und Spuren von salzsaurem Glycocoll besteht. Da demnach, ausser dem beim Kochen abgeschiedenen Körper, keine anderen Producte auftreten und dieser keine Salzsäure aufgenommen hat, so kann sich derselbe nur durch einen verschiedenen Wassergehalt von der Cholsäure unterscheiden. Dieser Körper besitzt den Charakter einer schwachen Säure. Er löst sich in Ammoniak sowie in Alkalien auf, und diese Lösung wird durch Baryt und Kalksalze in dicken Flocken gefällt. Die Lösung in Ammoniak wird ferner durch kohlensaures Ammoniak, Salmiak, sowie viele andere Salzlösungen gefällt, so dass sich diese Säure der Hyocholinsäure sehr ähnlich verhält; doch scheidet sich das Ammoniaksalz auf Zusatz von Salmiaklösung nicht in krystallinischen Flocken, wie das hyocholinsaure Ammoniak, sondern als klebrige Masse aus.

Bringt man die harzartige Säure zum Trocknen in das Wasserbad, so schmilzt sie, wird bei längerem Verweilen nach und nach fester und beim Erkalten hart und spröde. Indessen lässt sie sich bei dieser Temperatur nicht trocknen, sie nimmt selbst nach 8 oder mehrtägigem Verweilen im Wasserbade noch fortwährend an Gewicht ab. Hat man die Substanz aber bei 140° getrocknet, bei welcher Temperatur sie Anfangs flüssig, später aber nur weich ist, so löst sie sich in der Kälte nicht mehr in Ammonniak auf; auf Zusatz von etwas alkoholhaltigem Aether backt sie zusammen, ohne sich in irgend beträchtlicher Menge zu lösen.

Diese Substanz besitzt nur einen schwach sauren Charakter; die früher erwähnten Barytniederschläge enthalten nur geringe und wechselnde Mengen von Baryt. Es ist diese Substanz als ein Zwischenproduct bei der Zersetzung der Cholsäure durch Säuren zu betrachten und es lassen sich keine Kennzeichen für die vollkommene Rein-

heit derselben angeben. Indess zeigen die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen und der Umstand, dass kein Stickstoff und kein Kohlenstoff bei dieser Behandlung austritt, dass die Umwandlung der Cholsäure bei der ersten Einwirkung der Salzsäure darin besteht, dass sie 2—4 At. Wasser verliert.

Löst man dagegen Cholsäure in Wasser auf und fährt mit dem Kochen fort, nachdem der harzartige Körper sich ausgeschieden hat, so tritt eine weitere Zersetzung desselben ein. Das Anfangs fast ölartig abgeschiedene, flüssige Harz wird immer fester und bleibt zuletzt in der kochenden Flüssigkeit ungeschmolzen. Analysirt man dasselbe von Zeit zu Zeit, so beobachtet man ein fortwährendes Steigen des Kohlenstoffgehaltes, bis derselbe etwa 77 p. c. beträgt, worauf keine weitere Veränderung erfolgt. Zugleich nimmt die Löslichkeit in Alkohol ab, und das Endproduct ist in kaltem Alkohol unlöslich, in kochendem nur sehr wenig löslich. Umgekehrt steigt aber die Löslichkeit in Aether, so dass das letzte Product in Aether leicht löslich ist. Diese Substanz hat alle Eigenschaften des Dyslysins von BERZELIUS. Bevor indessen dieses Endproduct auftrat, konnte als Zwischenproduct noch eine bestimmt charakterisirte Säure, nämlich DEMARÇAY's

Choloidinsäure, $C_{48} H_{39} O_9$ (bei 100° getr.), abgeschieden werden. Diese Säure verbindet sich mit Basen ohne Austritt von basischem Wasser, ist in reinem Zustande weiss, pulverisirbar, in heissem Wasser unlöslich und schmelzbar. Nachdem sie getrocknet ist, schmilzt sie bei einer Temperatur, welche über 150° liegt, und durchläuft zuvor noch verschiedene Grade von Weichheit. In Alkohol löst sie sich mit Leichtigkeit auf; ein Zusatz von Wasser macht die Lösung milchig und bei ruhigem Stehen scheidet sich die Säure als eine harzartige Masse ab. Die darüber stehende Flüssigkeit bleibt sehr lange milchig gefärbt und man kann sie in gelinder Wärme bis zur Hälfte verdunsten, ohne dass sie klar wird. Die alkoholische Lösung reagirt sauer. In Aether löst sich die Choloidinsäure nur in geringer Menge auf. Man reinigt sie daher am besten durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether, abermaliges Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser.

Die Choloidinsäure verbindet sich mit den Basen und treibt Kohlensäure aus den Lösungen der kohlensauren Alkalien beim Erwärmen aus. Die Salze mit alkalischer Basis sind sowohl in Wasser als auch in Alkohol löslich, unlöslich in Aether. Die schwächsten Säuren scheiden aus der wässerigen Lösung dieser Salze Choloidinsäure ab, selbst ein Strom von Kohlensäure. Der Geschmack dieser Salze ist rein bitter, ohne den geringen süssen Beigeschmack, den die cholsauren Salze zeigen. Die löslichen Salze werden beim Abdampfen der wässerigen oder alkoholischen Lösungen als gummiartige Massen erhalten. In wässerigem Ammoniak löst sich die Säure vollständig auf, beim Kochen der Lösung entweicht allmälig Ammoniak, so dass sie nach einiger Zeit sauer reagirt. Mit den Erden und schweren Metalloxyden bildet die Choloidinsäure in Wasser un-

lösliche, oder äusserst schwer lösliche Salze, welche sich sämmtlich in Alkohol lösen. Man erhält sie durch Fällen der choloidinsauren Alkalien mit den entsprechenden Metalllösungen, meistens in der Form von klebenden, pflasterartigen Niederschlägen. Die Analyse der bei 100° getr. Säure ergab:

C	71,92	71,98	48	—	288	72,18
H	9,78	9,80	39	—	39	9,77
O	18,30	18,22	9	—	72	18,05
	100,00	100,00			399	100,00.

Die in dieser Zusammenstellung angenommenen Atomverhältnisse finden in der Zusammensetzung des folgenden Salzes ihre Bestätigung.

Choloidinsaurer Baryt, $BaO, C_{48} H_{39} O_9$ (bei 100° getr.) hat dieselbe Zusammensetzung wie der cholalsaure Baryt, aber verschiedene Eigenschaften. Das Barytsalz der Choloidinsäure ist fast unlöslich in Wasser und amorph, das der Cholalsäure löslich und krystallinisch. Es verhält sich in dieser Beziehung Cholalsäure zu Choloidinsäure, wie Champhorsäure zur wasserfreien Champhorsäure, welche letztere Säuren ebenfalls Salze bilden, die gleiche Zusammensetzung, aber wesentlich verschiedene Eigenschaften besitzen. Man erhielt dieses Salz indem man eine alkoholische Lösung der Choloidinsäure mit überschüssigem Barytwasser versetzte, zur Trockne verdampfte und den Rückstand mit kaltem Alkohol behandelte. Das darin Gelöste wurde durch Abdampfen erhalten und bei 120° getroknet analysirt. Man fand:

C	60,40	48	—	288	60,58
H	8,32	39	—	39	8,20
O	15,21	9	—	72	15,15
BaO	16,07	1	—	76,4	61,07
	100,00			475,4	100,00

Glycocoll. Bei der Behandlung der Cholsäure mit Säuren findet man in der sauren Flüssigkeit, aus der die Choloidinsäure abgeschieden wurde, salzsaures Glycocoll. Man dampft zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser und kocht die filtrirte Lösung mit Bleioxydhydrat; sämmtliche Salzsäure wird dadurch abgeschieden, dagegen viel Bleioxyd gelöst, das man mit Schwefelwasserstoff ausfällt, worauf die farblose Lösung beim Einengen prismatische Krystalle von Glycocoll absetzt.

Zu der Zeit, wo die Umwandlung der Choloidinsäure in Dyslysin noch nicht erfolgt ist und die Zersetzung der Cholsäure daher blos in einer Spaltung derselben in Choloidinsäure und Glycocoll besteht, kann man diese Metamorphose durch folgende Gleichung ausdrücken: (Cholsäure = $C_{52} H_{43} NO_{12}$, Choloidinsäure = $C_{48} H_{39} O_9$, Glycocoll = $C_4 H_5 NO_4$):

$$C_{48} H_{39} O_9 + C_4 H_5 NO_4 - HO = C_{52} H_{43} NO_{12}.$$

Producte der Einwirkung von Salzsäure auf Choloidinsäure: Dyslysin, $C_{48} H_{36} O_6$ (bei 120° getr.). Durch längere Zeit fortgesetztes Kochen der Choloidinsäure mit starker, zuweilen er-

neuerter Salzsäure verschwinden die Eigenschaften dieser Säure immer mehr und endlich geht sie in die von Berzelius mit dem Namen Dyslysin bezeichnete Substanz über. Die Choloidinsäure, welche Anfangs wie ein Harz flüssig wird, schmilzt später nicht mehr und färbt sich stark braun. Man zieht die pulverisirte, harzähnliche Substanz zuerst mit Wasser aus, behandelt sie dann mit kochendem Alkohol und löst sie endlich in Aether auf, der beträchtliche Mengen davon aufnimmt. Auf Zusatz von Alkohol zu dieser Lösung fällt das Dyslysin pulverförmig heraus und bildet, nachdem es getrocknet worden, eine grauweisse Masse. Es besitzt alsdann folgende Eigenschaften: es ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, wenig löslich in kochendem Alkohol, löslich in Aether. Von Ammoniak oder Kalilauge wird es nicht aufgenommen; durch Kochen mit einer alkoholischen Kalilösung oder nach dem Schmelzen mit Kalihydrat wird es aufgelöst und auf Zusatz von Säuren scheidet sich aus dieser Lösung ein harzartiger Körper ab, der kein Dyslysin ist, sondern mit der Choloidinsäure übereinstimmt. Nach Beobachtungen von Berzelius entstehen hierbei zugleich geringe Mengen von Cholalsäure (Cholsäure, Berzelius).

Die Entstehung des Dyslysins aus Choloidinsäure, sowie die Rückverwandlung in dasselbe zeigt schon zur Genüge, dass das Dyslysin 48 Atome Kohlenstoff enthält. Hiernach giebt die Formel nebst der Analyse folgende Zahlen:

C	77,6	77,3	48	— 288	77,4
H	9,6	9,6	36	— 36	9,6
O	12,8	13,1	6	— 48	13,0
	100,0	100,0		372	100,0.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Choloidinsäure mit der des Dyslysins, so findet man, dass bei der Umwandlung der ersteren in Dyslysin 3 At. Wasser austreten und bei der Verwandlung des letzteren in Choloidinsäure 3 At. Wasser eintreten müssen.

Producte der Einwirkung von Salzsäure und höherer Temperatur auf Cholalsäure: Choloidinsäure und Dyslysin. Die in Tetraëdern krystallisirte, bei 100° getrocknete Cholalsäure kann ohne Gewichtsverminderung auf 150° und höher erwärmt werden. Bei 195° schmilzt sie unter Verlust von 2,2 und 2,4 p. c. Wasser, und bildet eine harzähnliche Substanz von allen Eigenschaften der Choloidinsäure. Die Formeln der Säuren erfordern hierzu den Austritt von 1 At. = 2,2 p. c. Wasser. Erhitzt man die bei 200° geschmolzene Masse noch weiter, auf 290° (sie bräunt sich erst bei 300°), so verliert bei 185° getrocknete Säure 7,3 p. c. und hat nun die Eigenschaft des Dyslysins. Die Formeln dieser beiden Substanzen erfordern hierzu den Austritt von 4 At. Wasser. Es ist:

im erstern Falle $C_{48} H_{40} O_{10} - C_{48} H_{39} O_9 = HO$

im letzteren $C_{48} H_{40} O_{10} - C_{48} H_{36} O_6 = 4HO$.

Kocht man Cholalsäure längere Zeit mit starker Salzsäure, so verwandelt sie sich in einen harzartigen Körper, der aus der alko-

holischen Lösung auf Zusatz von Wasser nicht mehr krystallisirt, sondern sich amorph und durchscheinend absetzt. Dieser Körper ist wiederum Choloidinsäure. Setzt man das Kochen länger fort, so verschwindet die Löslichkeit in Alkohol und Alkalien, während die Löslichkeit in Aether zunimmt, und das Endproduct ist auch wieder Dyslysin.

Uebersieht man nun nochmals das Verhalten der Cholsäure zu starken Säuren, so könnte man vermuthen, dass sie sich zuerst einfacherweise in Glycocoll und Cholalsäure spalte, und dass die ferneren Producte durch weitere Verwandlung der Cholalsäure entstehen, welche hierauf durch weitere Einwirkung der Salzsäure in Choloidinsäure und Dyslysin übergeführt werde. Dennoch findet die Zersetzung nicht in dieser Weise statt, wie die Analysen der stickstoffhaltigen Zwischenproducte, und die negativen Resultate, welche man erhielt, als das im Anfang abgeschiedene Harz auf eine Beimengung von Cholalsäure geprüft wurde, beweisen. Bei der Einwirkung starker Säuren und Alkalien auf Cholsäure spaltet sich demnach dieselbe in Glycocoll und stickstofffreie Körper, bei Anwendung von Alkalien entsteht immer nur eine einzige Säure, Cholalsäure; das durch Säuren erhaltene Product besitzt aber je nach der Dauer der Behandlung verschiedene Eigenschaften und Zusammensetzung. Anfangs ist es eine schwache Säure, das Endproduct ein vollkommen indifferenter Körper. (Fortsetzung folgt.)

Analyse der Hühnerblutasche, von W. Henneberg.

Henneberg hat vor einiger Zeit (s. Centralbl. 1847. S. 507) eine Analyse der Asche von Hühnerblut veröffentlicht. Aus verschiedenen Gründen hat derselbe sich zur Wiederholung derselben, und die folgenden Zahlen für richtiger als die früheren zu halten, genöthigt gesehen. Die Asche wurde in einem hessischen Tiegel, der als Muffel diente und horizontal in die seitliche Oeffnung eines Kohlenofens mit leicht regulirbarem Luftzuge eingemauert war, bereitet. Das eingetrocknete Blut wurde verkohlt und, ohne es zu zerdrücken, bei der schwächsten Rothglühhitze in der Muffel weiter behandelt. Der hessische Tiegel wurde zur Verhinderung eines starken Luftstromes fast geschlossen. Nach 4—5 Stunden gleichmässigen Feuers erhielt man eine vollkommen weisse, äusserst leichte Asche, so leicht, dass sie von dem leisesten Luftstrome fortgeführt wurde. Die Analyse dieser Asche hat ergeben:

		Nach Abzug v. Kohle.	
Chlorkalium	28,83	Chlorkalium	29,14
Chlornatrium	16,69	Chlornatrium	16,87
Natron }	20,82	Natron	21,04
Phosphorsäure }	19,41	Phosphorsäure an Alkalien gebunden	19,63
	85,75		86,68

			Nach Abzug d. Kohle.
Uebertrag	85,75		86,68
Eisenoxyd }	3,85	Schwefelsäure	1,19
Phosphorsäure }	5,20	Eisenoxyd	3,89
Kalk	1,02	Kalk	1,03
Phosphorsäure berechnet als 2 CaO, PO_5 }	1,31	Magnesia	0,22
Magnesia }	0,22	Phosphorsäure an Erden und Metalloxyde gebunden	6,99
Phosphorsäure }	0,40		
Schwefelsäure	1,18		
Kohle	3,13		
	102,06.		100,00.

Bei wiederholten Versuchen konnte nie ein Aufbrausen der Asche mit Säuren wahrgenommen werden; die Alkalien sind demnach allein an Phosphorsäure gebunden. Die Reactionen des Wasserauszuges deuten darauf hin, dass die Phosphorsäure als Pyrophosphorsäure in der Asche vorkommt; der Silberniederschlag war vollkommen weiss. Berechnet man aber das Verhältniss von Phosphorsäure zu Alkali aus den Zahlen 21,04 und 19,63, so findet man (nach Abzug von Schwefelsäure) das Atomverhältniss PO_5 : NaO = 1 : 2,4. Auf 3 Atome pyrophosphorsaures Natron, 3 (PO_5, 2 NaO), würde die Asche hiernach 2 At. phosphorsaures, 2 (PO_5, 3 NaO), enthalten. Der scheinbare Widerspruch zwischen der Farbe des Silberniederschlags und dem gefundenen Verhältnisse von Phosphorsäure zu Natron erklärt sich leicht dadurch, dass das phosphorsaure Eisenoxyd beim Glühen eine Zersetzung erleidet, in der Art, dass sich die Phosphorsäure desselben der in dem Natron enthaltenen hinzuaddirt, wodurch pyrophosphorsaures Natron gebildet wird. Bestätigung für das Blut der Vögel findet dieses wichtigste Resultat der Analyse noch in folgenden Zahlen; das dazu verwandte Blut war ein Gemisch von Truthahn- und Hühner-Blut, mit überwiegender Menge des ersteren. Seine Asche enthielt:

			Nach Abzug v. Kohle.
Chlorkalium	34,72	Chlorkalium	36,81
Chlornatrium	3,13	Chlornatrium	3,31
Natron	22,66	Natron	24,02
Phosphorsäure	19,09	Phosphorsäure	20,24
Eisenoxyd }	4,51	Eisenoxyd	4,77
Phosphorsäure }	6,09	Kalk	0,93
Kalk }	0,88	Magnesia	0,46
Phosphorsäure (berechn.) }	1,13	Schwefelsäure	0,97
Magnesia }	0,44	Phosphorsäure an Erden und Metalloxyde gebunden	8,49
Phosphorsäure }	0,79		
Schwefelsäure	0,92		
Kohle	5,53		
	99,89.		100,00.

Hiernach ist das Verhältniss von PO_5 : NaO = 1 : 2,6, also noch mehr abweichend von den Verhältnissen der pyrophosphorsauren Salze. Dabei ist jedoch zu beachten, dass diese zweite Asche einer stärkeren Hitze ausgesetzt war. Bei dieser Analyse ist auch das Verhältniss von Kali zu Natron, nämlich 1 : 1,13, sehr abweichend von der ersten Analyse.

Bemerkenswerth ist es noch, dass sich aus dem Verhalten der Asche zu verdünnter Salpetersäure schliessen liess, dass das Eisen als metaphosphorsaures Eisenoxyd von der Maddrell'schen Modification in der Asche enthalten war; man erhielt nur schwierig eine Lösung, und diese zeigte keine Eisenfärbung, es hinterblieben weisse, erst in concentrirterer Säure lösliche Flocken, welche der Lösung eine grüne Farbe ertheilten. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI. S.* 112—117.)

Kleine Mittheilungen.

Darstellung des Iodkaliums, nach Caillot.

Iod	94	Theile
Eisenfeile	14	
Gebrannter Kalk	40	„

Man löscht erst den Kalk mit Wasser und mischt dann die Eisenfeile gleichmässig dazu, hierauf bringt man das Iod in kleinen Antheilen zu dem Gemisch und reibt so lange, bis eine Probe der Flüssigkeit, auf Stärkepapier gebracht, nur noch einen ochergelben Fleck macht. Man filtrirt, mischt den Rückstand mit Wasser und schlägt die klare Lösung mit der von kohlensaurem Kali nieder. Man filtrirt vom gefällten kohlensauren Kalk ab und dampft zur Krystallisation ein. (*Journ. de Chem. méd.* 3. *Sér. T. IV. p.* 429.)

Ueber das normale Vorkommen des Kupfers im Blute, von Deschamps. Bei den Zweifeln, die sich gegen das normale Vorkommen des Kupfers erhoben haben, hat der Verf. nochmals Blut auf Kupfer bei Befolgung besonderer Vorsichtsmassregeln untersucht. Nach dem gefundenen Resultate kann ein solcher normaler Kupfergehalt nicht bestritten werden, und muss man bei vorkommenden Vergiftungen mit Kupfer dieses physiologische Kupfer berücksichtigen. Der Verfasser wiederholt daher das, was er im Jan. dieses Jahres über den Ursprung solchen Kupfers gesagt hat; die Pflanzen entziehen es dem Boden, durch die Nahrung der pflanzenfressenden Thiere geht es in den Thierkörper über, und der Mensch bekommt daher sowohl aus dem Pflanzenreiche als aus dem Thierreiche kupferhaltige Nahrung. (*Compt. rend. T. XXVII. p.* 390.)

Ueber die Benutzung des Stärkmehls der wilden Kastanien, von Flandin. Wir haben in Nro. 53 S. 861 bereits mitgetheilt, dass Flandin mittelst einer Lösung von kohlensaurem Natron die Stärke der wilden Kastanie von ihrer Bitterkeit befreit hat. Derselbe hat nun Brot aus 1 Theile solcher Stärke und 2 Theilen Weizenmehl und Biscuit aus solcher unvermischten Stärke bereiten lassen. Flandin zweifelt nicht daran, dass die wilde Kastanie ein wahres Nahrungsmittel werden wird. (*Compt. rend. T. XXVII. p.* 391).

Verfahren, das Mehl vom Mais im Getreidemehl zu entdecken, nach Mambine-Lapisnez. Man siebt von der Probe das feinste Mehl ab, und übergiesst in einem Probirglase 2 Grm. davon mit 4 Grm. Salpetersäure, und mischt mit Hülfe eines Glasstabes. Hierauf fügt man 60 Grm. Wasser, dann noch 2 Grm. kohlens. Kali in 8 Grm. Wasser gelöst dazu. Ist kein Maismehl vorhanden, so setzen sich, nachdem die Kohlensäure entwichen ist, nur gelbliche Flocken ab, worunter man aber, wenn jenes vorhanden ist, orangegelbe Puncte von Maistheilchen, die sich mit absetzen, erkennen kann. Auf solche Weise kann man eine Beimischung von 4—5 p. c. Maismehl noch im Getreidemehle nachweisen. (*Journ. de Chem. méd.* 3. *Sér. T. IV. p.* 339.)

Ueber Benutzung der Gase der Gebläseöfen, von J. Palmer Budd. Auf den Eisenwerken zu Ystalyfera, woselbst man das Eisen mit Anthracitkohle schmilzt, hat man die Gase, welche oben aus den Gebläseöfen austreten, benutzt, um durch die den Gasen noch eigene Wärme eine Dampfmaschine zu heizen. Diese Gase haben beim Austritte ungefähr die Temperatur, wobei das Messing schmilzt, und werden auf eine einfache und sinnreiche Weise, ohne viel Wärme zu verlieren, unter den Dampfkessel geführt, der ganz allein damit geheizt wird. Man gewann durch solche Benutzung eines Ofens für einen Dampfkessel in einem Jahre 350 L. (*Chem. Gaz.* 1848. *p.* 349.)

Pharmacie.

Einige Notizen über Haschisch und *Cannabis indica*.

Buchner theilt noch Einiges über Haschischbereitung und über *Cannabis indica* mit, was wir, wiewohl in der neuesten Zeit schon mehrfach von diesen Gegenständen die Rede gewesen ist, nicht übergehen können. Englische und französische Aerzte haben bereits verschiedene Anwendungen von Haschisch und anderen Präparaten der *Cannabis indica* gemacht und dieselben gegen Hypochondrie, Hysterie u. dergl., auch gegen Brustkatarrh, Keuchhusten etc. verabreicht. Buchner wurde durch Hrn. Fr. Jobst in Stuttgart in Kenntniss gesetzt, dass Landerer zu Athen ihm diejenigen Zubereitungen der *Cannabis indica*, welche von Cairo nach Athen versendet werden, eingesandt habe. Diese Präparate wurden schon (S. 815 d. Jahrg.) genannt, und werden in Folgendem noch etwas genauer beschrieben. 1) Ntaba Misk ist eine sehr gewürzhafte süsse Latwerge. 2) Mpouchari hat eine salbenähnliche Consistenz, eine gelbgrüne Farbe, dem Aeusseren nach dem Lorbeeröle ähnlich, schmeckt sehr süss, ein wenig scharf; 3) davon existirt zugleich eine schwächere Zubereitung. 4) Monrapa Gkeser, eine dunkelbraune Latwerge, süss und gewürzhaft schmeckend, weniger brennend gewürzhaft als No. 1. 5) Chinty ist ein mit dem wirksamen Stoffe des Haschisch imprägnirter fester Zucker von gelblichgrüner Farbe in Morsellenform, sehr süss, kaum merklich gewürzhaft. Die Gaben sind schon an dem oben

citirten Orte angegeben. Es steht hoffentlich in Aussicht, dass Herr JOBST bald Mittel und Wege finden wird, die Apotheker damit nach Wunsch zu versehen, welche Nachricht für die Aerzte von besonderem Interesse sein dürfte.

GASTINELL, Apotheker in Cairo, hat Versuche angestellt, den wirksamen Bestandtheil der Cannabis, welche bei Cairo gebaut wird, darzustellen. Nach seinen Erfahrungen ist, im Einklange mit den Untersuchungen Anderer (s. S. 445 u. 815 d. Jahrg.), der wirksame Bestandtheil ein Harz, das mit Weingeist aus den Blättern ausgezogen werden kann und in Gaben von 2 Gran schon sehr narkotisch wirkt. Das alkoholische Extract ist in Dosen von 5—6 Gran ebenfalls sehr wirksam. Dieses Harz entwickelt sich in den Blättern, während der Reife der Samen. Nach GASTINELL ist in der *Cannabis indica* auch ein Alkaloid enthalten, das übrigens diese Wirkungen nicht hat.

Nach T. und H. SMITH zu Edinburgh erhält man dieses wirksame Harz, das Cannabin, auf folgende Weise. Man zerquetscht die frische Pflanze und laugt sie so lange mit lauwarmem Wasser aus, bis dieses keine Farbe mehr annimmt. Hierauf behandelt man die ausgepresste Pflanze mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, womit man sie 2—3 Tage lang macerirt. Die Pflanze wird wiederum ausgepresst und ausgewaschen, und dann mit rectificirtem Weingeiste ausgezogen. Diese Tinctur wird zu 100 Th. mit einer aus 6 Th. Kalk bereiteten Kalkmilch geschüttelt, wodurch der letzte Rest von fetten Säuren, die die Pflanze enthält und durch kohlens. Natron noch nicht völlig entfernt wurden, hinweggenommen wird. Hierauf säuert man die alkoholische Lösung mit etwas Schwefelsäure an, um den gelösten Kalk zu fällen, schüttelt die Flüssigkeit mit Thierkohle, filtrirt und destillirt den Weingeist grösstentheils ab. Der Rückstand wird noch mit seinem drei- bis vierfachen Vol. Wasser gemischt und eingedampft, wobei sich das Cannabin am Boden des Gefässes ansammelt. Das ausgewaschene Harz wird hierauf im Wasserbade ausgetrocknet und hat dann folgende Eigenschaften: Es ist braun, in dünnen Schichten durchsichtig, bei mässigem Erwärmen leicht schmelzbar und feuerfangend, und verbrennt ohne Hinterlassung von Asche. 0,05 Centigramm von solchem Harze sollen schon Berauschung hervorbringen.

Aehnliche Präparate sind von ANDR. ROBERTSON, Prof. zu Calcutta, und von Dr. O'SHAUGHNESSY bereitet. Ersterer behandelte die Pflanze mit Weingeistdampf und erhielt ein Extract, welches die wirksamen Bestandtheile enthielt; letzterer mit kochendem Weingeist, wodurch ein braunes Extract erhalten wurde, das weniger wirksam sein soll als das vorige.

Versuche von CLOËS, Apotheker zu Bicêtre, so wie auch von T. und H. SMITH, bestätigen die schon von DECOURTINE gemachte Bemerkung (s. dies. Jahrg. S. 445), dass die in Ländern von mehr gemässigtem Klima wachsende Hanfpflanze ein bei Weitem nicht so

wirksames Harz liefert. CLOES erhielt von in Frankreich gebauter Hanfpflanze ein ölähnliches Extract, wovon man 30—40 Grm. einnehmen konnte. T. und H. SMITH erhielten aus in England gebauter Hanfpflanze 6—7 p. c. Harz von sehr geringer Wirksamkeit, während DECOURTIVE aus 100 Grm. getrockneten Blättern von in Algier gebautem Hanfe mit Weingeist von 80 p. c. 9—10 p. c. eines sehr wirksamen Harzes erhielt. (*Buchn. Rep.* 3. *R. Bd.* 1. *S.* 83—96.)

Kleine Mittheilungen.

Unterscheidung der Varietäten der Mandeln. Nach einem in dem Journ. de Chim. méd. enthaltenen Artikel soll es vorgekommen sein, dass eine Mandelemulsion fast zu einer Blausäurelösung geworden war, indem die Mandeln eine bedeutende Menge der bittern Varietät enthielten. Von den verschiedenen süssen Mandelsorten werden daselbst 5 Varietäten auf folgende Weise unterschieden. 1. Spanische Mandeln. Hiervon existiren zwei Sorten. Die grosse spanische Mandel Jordansmandel, ist sehr lang, einen Zoll und darüber, und ist im Verhältniss zu ihrer Länge sehr dünn. Sie ist von oblongem Umriss. Ihr Geschmack ist äusserst lieblich, weshalb man diese Sorte gerade zum medicinischen Gebrauche wählen sollte. Die zweite Sorte, die Valenzer (*amende de Valence*) ist kürzer als die vorige, auch im Verhältniss zu ihrer Breite kurz. Sie hat einen ovalen Umriss, eine braune Farbe, ihre Oberhaut ist pulverig. 2. Das portugiesische Mandel. Die von Porto ist kleiner als die Valenzer, etwas oval, und an der Basis weniger breit. 3. Die italienische Mandel. Die vorzüglichste Sorte ist die sicilianische. Sie ist der Valencer ähnlich, etwas kleiner. 4. Die berberische Mandel. Sie ist klein und von geringer Qualität. 5. Die canarische Mandel ist der sicilianischen ähnlich, aber vielleicht etwas kleiner.

Die bittern Mandeln bilden zwei Hauptsorten. 1. die bittere M. der Berberei. Sie ist die gewöhnlichste. Sie ist klein und kann dem blossen Ansehen nach von der süssen Mandel der Berberei unterschieden werden. 2. Die französische Mandel. Sie ist von blasserer Farbe und etwas grösser als die bittere Mandel der Berberei. (*Journ. de Chim. méd.* 3 *Sér. T. IV, p.* 289—290.)

Anwendung der Gutta-Percha in der Heilkunde, nach NYTTERHOEVEN. Die Gutta-Percha löst sich bekanntlich leicht in Schwefelkohlenstoff. NYTTERHOEVEN (Brüssel) hat mit solcher Lösung die Heftpflaster, womit z. B. penetrirende Brustwunden, offene Gelenkwunden etc. bedeckt wurden, überstrichen, die Lösung hinterlässt die Gutta-Percha, ein luft- und wasserdichtes Häutchen bildend, zurück. (*Froriep's und Schleiden's Notizen. Bd. VII. Nro. 11. p.* 176.)

Notiz über Sauerstoffeinathmungen gegen Cholera, von DUPASQUIER(?). Der Verfasser hat bei Cholerakranken, welche je nach Umständen reines oder mit Luft gemischtes Sauerstoffgas einathmeten, schon 1832 den vollkommensten Erfolg der Heilung beobachtet. (*Compt. rend. T. XXVII. p.* 313.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld in Leipzig.



Pharmaceutisches Central Blatt.



6. December 1848. № 56.

Redaction: *Dr.* W. Knop.

Chemie.

Untersuchung der Ochsengalle, von Ad. Strecker.

(Schluss.)

Choleinsäure. Während die Cholsäure aus der Lösung der Galle durch neutral essigsaures Bleioxyd gefällt wird, bleibt neben einem Rückhalte an Cholsäure eine schwefel- und stickstoffhaltige Substanz in Lösung die nach der Entfernung des ersteren Niederschlags durch basisch essigsaures Bleioxyd mit jenem Reste an Cholsäure niedergeschlagen werden kann. Diese schwefelhaltige Substanz hat die Eigenschaften einer schwachen Säure und wurde schon in des Verf. früherer Arbeit mit dem Namen Choleinsäure belegt. Die Analysen des durch basisch essigsaures Bleioxyd entstehenden Niederschlags zeigen, dass er nicht immer gleiche Mengen von Bleioxyd, Kohlenstoff, Wasserstoff u. s. w. enthält. Auch nach Abzug des Bleioxyds besitzt die übrig bleibende organische Substanz nicht stets dieselbe Zusammensetzung, wie dies für ein Gemenge sich wohl voraussetzen lässt. In Wasser ist dieser Niederschlag etwas löslich, besonders in kochendem und in Alkohol löst er sich ziemlich leicht. Aber weder auf die eine noch die andere Weise gelang es, das cholsaure Bleioxyd von dem choleinsauren Bleioxyd zu trennen. Man schlug daher, um die Zusammensetzung der Choleinsäure zu ermitteln, den Weg des Studiums der Zersetzungsproducte der im Bleiniederschlage enthaltenen organischen Substanz ein, woraus, da die Zersetzungsproducte

der Cholsäure aus dem Vorigen bekannt sind, sich die der Choleinsäure angehörigen bestimmen lassen mussten. Man kochte den wohl ausgewaschenen, getrockneten und gepulverten Bleiniederschlag mit Barytwasser, wodurch der grösste Theil des Bleioxyds abgeschieden wurde und sämmtliche organische Substanz in Lösung überging. Die filtrirte Lösung wurde noch mit Barythydrat versetzt und die in der Wärme gesättigte Lösung 24 Stunden lang im Kochen erhalten. Auch hierbei zeigte das Destillat dieselben Erscheinungen, wie bei der Cholsäure, es enthielt ein wenig Ammoniak, eine riechende Substanz, welche das Wasser dickflüssig machte und nach wiederholter Rectification eine Spur ölartiger Tropfen lieferte.

Den Rückstand in der Retorte, worin die Operation vorgenommen wurde, behandelte man wie bei der Cholsäure. Nach Entfernung des Baryts durch einen Strom von Kohlensäure entstand auf Zusatz von Salzsäure ein reichlicher harzartiger Niederschlag, der nach einiger Zeit hart und zerreiblich wurde. Aus der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit wurde der Baryt durch Schwefelsäure entfernt und diese, sowie die freie Salzsäure durch Kochen mit Bleioxydhydrat weggenommen, worauf durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das gelöste Bleioxyd niedergeschlagen wurde. Beim Abdampfen der Flüssigkeit blieben Krystalle zurück, welche durch ihre Form sich leicht als Taurin zu erkennen gaben, sowie von diesen leicht unterscheidbare Krystalle von Glycocoll. Diese beiden Substanzen liessen sich leicht und ziemlich vollständig durch Anwendung von salzsäurehaltigem Weingeist trennen, worin das Glycocoll leicht löslich ist, während das Taurin nur in sehr geringer Menge davon aufgenommen wird. Beim freiwilligen Verdampfen der alkoholischen Lösung bleibt das salzsaure Glycocoll in langen Krystallnadeln zurück, die dem Taurin ziemlich ähnlich sehen, sich aber durch die Abwesenheit der Endflächen unterscheiden.

Das ungelöst gebliebene Taurin, das in grösserer Menge als das Glycocoll vorhanden war, wurde in Wasser gelöst und durch freiwilliges Verdampfen in grossen, wohl ausgebildeten Krystallen erhalten, die sowohl in der Form als in den Eigenschaften mit dem durch Säuren aus der Ochsengalle erhaltenen Taurin übereinstimmten. Da es indessen bis jetzt unbekannt geblieben war, dass auch durch Einwirkung von Alkalien aus einem Bestandtheile der Ochsengalle Taurin entstehe, so wurde das auf solche Weise erhaltene Taurin analysirt. Der gefundene Kohlenstoff 19,5 p. c. und Wasserstoff 5,8 lässt keinen Zweifel, dass diese Krystalle wirklich Taurin waren. Uebrigens waren ausser Spuren von Cholalsäure neben dem Taurin und Glycocoll keine anderen Substanzen weiter in der Lösung enthalten.

Der oben erwähnte Niederschlag, der durch Salzsäure aus der Barytlösung gefällt wurde, erwies sich aus seinen Eigenschaften und durch die Analyse der Substanz und ihres Barytsalzes, deren Resultate mit dem früher angegebenen übereinstimmen, entschieden als Cholalsäure, welche, nachdem der ausgewaschene Niederschlag in heissem Weingeist gelöst war, in Tetraëdern krystallisirte.

Somit sind denn die einzigen Producte, welche durch Zersetzung des durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällten Niederschlags mit Baryt entstehen: Taurin, Glycocoll und Cholalsäure. Da nun die in diesem Niederschläge enthaltene Cholsäure bei der Zersetzung mit Baryt Glycocoll und Cholalsäure liefert, so muss die zu gleicher Zeit darin vorhandene Choleinsäure sich in Taurin und Cholalsäure zersetzt haben. Es ist hiernach offenbar, dass die Choleinsäure eine der Cholsäure ähnliche Constitution besitzt, nur dass in ersterer Taurin die Stelle des Glycocolls vertritt, das mit Cholalsäure gepaart die Cholsäure bildet. Choleinsäure ist eine mit Taurin gepaarte Cholalsäure.

Da die Formel des Taurins, sowie die der Cholalsäure bekannt sind, so lässt sich die Formel der Choleinsäure aus ihnen zusammensetzen und die verschiedenen Gemenge von choleinsauren und cholsauren Salzen, die man aus Ochsengalle erhalten kann, geben Gelegenheit die Richtigkeit der Formel zu prüfen. Es erscheint bei einer solchen Zusammensetzung aus zwei Gründen natürlich, der Choleinsäure zwei Atome Wasser weniger zuzuschreiben als die Summen des daraus durch Zersetzung erhaltenen Taurins wiedergeben. Für diese Annahme spricht nämlich einestheils die Analogie mit Cholsäure, welche gleichfalls 2 Atome Wasser weniger enthält, als die darin enthaltene Cholalsäure und das Glycocoll zusammengenommen, anderentheils der Umstand, dass das Taurin als solches keine Verbindungen mit Säuren eingeht und die Choleinsäure durchaus nicht den Charakter einer salzartigen Verbindung von Cholalsäure mit Taurin besitzt, indem letzteres weder durch verdünnte Alkalien noch Säuren daraus abgeschieden wird. Ausserdem wird diese Annahme durch die Analyse der Gemenge von choleinsauren und cholsauren Salzen bestätigt. Nach diesen Betrachtungen hat man

$$\left.\begin{array}{l}\text{Taurin } C_4\, H_7\, NS_2\, O_6\\ \text{Cholals. } C_{48}\, H_{40}\, O_{10}\end{array}\right\} - 2\,HO = \text{Choleinsäure } C_{52}\, H_{45}\, N\, O_{14}\, S_2$$

Wie so eben bemerkt, geben auch noch die Analysen von Gemengen von choleinsauren und cholsauren Salzen weiteren Aufschluss über diese Zusammensetzung. Bei Vergleichung der Formel der Cholsäure $C_{52}\, H_{43}\, NO_{12}$, welche 2 Aeq. Wasserstoff weniger enthält als die der Choleinsäure, ergiebt sich, dass, wenn letztere richtig bestimmt ist, bei der Analyse des basischen Bleiniederschlags auf 52 At. Kohle 42—44 At. Wasserstoff gefunden werden müssen. Dieses Verhältniss fand der Verf. nun auch in der That, als er solche Niederschläge analysirte; es sind aber auch schon in den Abhandlungen von Theyer und Schlosser, Verdeil viele solcher Analysen, welche nach den im Originale dargethanen vergleichenden Berechnungen ebenfalls dahin einstimmen, vorhanden.

Da nun die frische Galle nach Strecker ein Gemenge von cholsauren und choleins. Salzen ist, so müssen auch die Salze, die man direct aus Galle darstellt, dasselbe Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff zeigen. Es ergab sich in der That, dass, im Falle die Galle nicht schon in Fäulniss übergegangen war, oder die Salze nicht etwa

durch Behandlung mit Säuren, Alkalien oder concentrirten alkalischen Erden bei Siedehitze eine theilweise Zersetzung erlitten hatten, sie sämmtlich auf ein Aeq. Basis 52 Aeq. Kohlenstoff und 42—44 Aeq. Wasserstoff enthalten. Man findet dieses z. B. bei dem folgenden Barytsalze, das man erhielt, als man eine wässerige Lösung der krystallisirten Galle mit basisch essigsaurem Bleioxyd fällte, den ausgewaschenen Niederschlag in Alkohol löste, mit Schwefelwasserstoff zerlegte und nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs mit einem geringen Ueberschusse von Barytwasser versetzte. In die Lösung wurde Kohlensäure eingeleitet und dieselbe hierauf zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol behandelt und dieser durch Abdampfen entfernt. Das so dargestellte Barytsalz, ein Gemenge von cholsaurem und choleinsaurem Baryt, wurde bei 120° getrocknet der Analyse unterworfen, wobei man in 100 Th. fand: Kohlenstoff 55,4, Wasserstoff 7,73, Baryt 13,69. Auf 1 Aeq. Baryt kommen diesen Zahlen zufolge 51,5 Aeq. Kohlenstoff und 43,2 Aeq. Wasserstoff.

Aehnliche Barytsalze hat MULDER analysirt, aber nicht als Gemenge erkannt, sondern als bilifellinsauren Baryt beschrieben; seine analytischen Resultate stimmen für dieses Verhältniss, wie die im Originale enthaltenen Zahlen zeigen, ebenfalls ein.

Endlich muss sich jenes Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff, vorausgesetzt, dass die Ansicht über die Constitution der Galle richtig ist, auch wiederfinden, wenn die gereinigte Galle, d. i. der Niederschlag den Aether in der Weingeistlösung der Galle erzeugt, analysirt wird. Dieser Niederschlag krystallisirt zuweilen seiner ganzen Masse nach. Das zuerst Niederfallende enthält mehr choleinsaure Salze, als das zuletzt Niederfallende. Im Allgemeinen kann man bei solchen Analysen die Asche nicht mit in Rechnung ziehen, weil sie nicht blos Natron, sondern auch wechselnde Mengen von Kali, Ammoniak, Talkerde etc. enthält. Das Natron mag immerhin zu einem gewissen Theile als kohlensaures ursprünglich in der Galle vorhanden sein, weil die Asche alkalisch reagirt, doch rührt die Kohlensäureentwickelung, die beim Uebergiessen mit Säuren eintritt, vorzugsweise von der Zersetzung der cyansauren Salze her, die neben schwefelsaurem Natron in der Asche enthalten sind.

Die Analyse einer solchen krystallisirten Galle, welche man einmal ohne bemerkbaren Gehalt an Kali und Ammoniak erhielt, ergab folgende Mengen der Bestandtheile, wobei man zur Berechnung der Atomverhältnisse den Schwefelgehalt von 2,7 p. c. zu Grunde legte; danach müssen nämlich 0,43 choleinsaures Natron auf 0,57 Aeq. cholsaures Natron kommen. Die Resultate überhaupt waren:

	gefunden	Atomverhältniss	berechnet
Kohlenstoff	60,55	51,50	61,3
Wasserstoff	8,63	44,00	8,4
Stickstoff	2,52	0,92	2,7
Sauerstoff	—	—	—
Schwefel	2,70	0,43	2,7
Natron	6,08	1,00	6,0

Jener Ungleichartigkeit der Aschenbestandtheile wegen hat Strecker auch noch eine Galle, in welcher er jenes Gemenge von Basen gleichartig durch eine Base, Kali, zu ersetzen suchte, analysirt. Zu einer wässerigen Lösung der Galle wurde Kalilauge hinzugesetzt, das hierdurch gefällte Kalisalz abfiltrirt, mit Kalilauge ausgewaschen und in absolut. Alkohol aufgelöst. In die Lösung wurde lange Zeit trockne Kohlensäure geleitet, von dem Niederschlage abfiltrirt und Aether hinzugefügt. Der zuerst entstehende Niederschlag reagirte alkalisch, von anhängendem kohlensaurem Kali, das im Alkohol gelöst geblieben war; man trennte daher die Flüssigkeit von demselben und fällte sie hierauf vollständig mit Aether. Bei ruhigem Stehen verwandelte sich auch hierbei der Niederschlag in nadelförmige Krystalle. Dieselben wurden bei 100° getrocknet der Analyse unterworfen; man fand:

	In 100 Theilen	Atomverhältniss
Kohlenstoff	59,02	51,6
Wasserstoff	8,33	43,6
Kali	8,97	1,0

Endlich stimmen für jenes berechnete Verhältniss von 52 Aeq. C : 42—44 Aeq. H auch noch die Analysen eines Natronsalzes, das durch Zersetzen des basischen Bleiniederschlags mit kohlensaurem Natron, Auflösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Aether dargestellt wurde. Die bei 100° getrocknete Substanz gab nämlich:

	gefunden I.	II.	Atomverhältniss I.	II.
Kohlenstoff	62,18	62,59	51,9	51,4
Wasserstoff	8,72	8,82	43,6	43,5
Natron	6,19	6,28	1,0	1,0

Wenn nach diesen Thatsachen auch die Ansicht Strecker's über die Constitution der Galle als erwiesen angesehen werden kann, so blieben die Eigenschaften des einen Hauptbestandtheils der Galle, nämlich des choleinsauren Natrons, immer nur sehr unvollständig bekannt. Doch hat der Verf. durch das Studium der Gallen anderer Thiere, namentlich der Gallen von Fischen, die fast ganz aus choleinsauren Salzen mit wenig cholsauren bestehen, und durch die Untersuchung der Substanz, die man erhielt, als Ochsengalle wiederholt mit Aether gefällt und immer nur das erste Niederfallende gesammelt wurde, indem so der Gehalt an choleinsauren Salzen immer mehr wächst, die in Nachfolgendem beschriebenen Beobachtungen über choleinsaure Salze gemacht. Man kann daraus leicht ersehen, dass sich die Choleinsäure bei Behandlung mit Alkalien in Cholalsäure und Taurin, die ganze Galle somit bei solcher Behandlung in Cholalsäure, Taurin und Glycocoll spalten muss, und dass die ganze Galle bei Behandlung mit Säuren wiederum Taurin und Glycocoll (in Wasser gelöst) und je nach der Dauer der Behandlung Choloidinsäure und Dyslysin (beide in Wasser unlöslich) erhalten werden müssen.

Eigenschaften der choleinsauren Salze. Die Salze mit alkalischer Basis sind in Alkohol und Wasser leicht löslich, in Aether



unlöslich; sie reagiren nicht auf Lackmuspapier; an feuchter Luft nehmen sie zwar beträchtlich an Gewicht zu, zerfliessen aber nicht. Längere Zeit mit Aether in Berührung gelassen, verwandeln sie sich der ganzen Masse nach in strahlenförmige Krystalle. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche schmilzt das Salz, bläht sich auf und verbrennt mit leuchtender russender Flamme, unter Hinterlassung einer leicht schmelzbaren Asche. Die wässrige Lösung schmeckt sehr süss mit einem bitteren Nachgeschmack. Dieselbe wird auf Zusatz von Säuren nicht gefällt, selbst nicht von concentrirter Schwefelsäure; die mit Säure versetzte Lösung lässt sich einen Augenblick zum Kochen erhitzen, ohne sich zu trüben, nach kurzer Zeit aber scheiden sich ölartige, später festwerdende Tropfen von Choloidinsäure aus. Die Flüssigkeit enthält hierauf Taurin gelöst. Auf Zusatz von concentrirter Kalilauge zu der wässrigen Lösung der choleinsauren Alkalien scheidet sich das Kalisalz vollständig aus. Ebenso wird das Kalisalz durch kohlensaures Alkali, nicht aber durch schwefelsaure oder salzsaure Alkalien abgeschieden. Aus der alkoholischen Lösung der choleinsauren Alkalien scheidet Kohlensäure kein Alkali ab. Mit Kalk-, Baryt- und Magnesiasalzen entsteht kein Niederschlag, auch nicht auf Zusatz von Ammoniak. Mit neutralem essigsaurem Bleioxyd entsteht keine Trübung; basisch essigsaures Bleioxyd erzeugt weisse Flocken, die sich nach kurzer Zeit zu einer pflasterartigen Masse vereinigen. Der Niederschlag löst sich beim Kochen vollständig auf und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. Auch ein grosser Ueberschuss von basisch essigsaurem Bleioxyd löst denselben vollständig auf. Nachdem der Niederschlag mit basisch essigsaurem Bleioxyd sich abgesetzt hat, entsteht auf Zusatz von Ammoniak ein neuer, dem ersten ähnlicher Niederschlag. Ein nicht unbedeutender Theil der Choleinsäure bleibt gelöst. Durch Entfernen des Blei's mittels Schwefelwasserstoff und Eindampfen auf ein geringeres Volum lässt sich mittels Bleiessig ein neuer Niederschlag erhalten. Die wässrige, so wie die alkoholische Lösung der choleinsauren Salze lässt sich im Wasserbade eindampfen, ohne dass die Eigenschaften derselben verändert werden. Auch nach sehr langem Stehen an der Luft erleiden sie, im Falle sie rein sind, keine Veränderung. Dagegen lässt sich die Lösung der freien Säure, wie man sie durch Zersetzung des Bleisalzes mittels Schwefelwasserstoff erhält, nicht ohne Zersetzung zur Trockne verdampfen. Der Rückstand löst sich in Wasser nicht mehr klar auf und giebt, nach dem Auflösen in Alkalien, mit verdünnten Säuren eine Fällung. Es erscheint wahrscheinlich, dass bei dieser Zersetzung der Choleinsäure, bevor die Zerlegung in Taurin und stickstofffreie Säuren stattfindet, Zwischenproducte entstehen, die sich durch einen geringeren Wassergehalt von der Choleinsäure unterscheiden. Diese Producte sind in reinem Wasser löslich, werden aber durch Säuren aus der Lösung gefällt.

Essigsaures Kupferoxyd giebt mit den wässrigen Lösungen der choleinsauren Alkalien keinen Niederschlag; wenig Ammoniak fällt bläulich weisse Flocken, die durch mehr Ammoniak aufgelöst werden,

wie dies auch bei Abwesenheit von Choleinsäure geschieht. Salpetersaures Silberoxyd giebt keinen Niederschlag, auch nicht auf Zusatz von Ammoniak. Beim Kochen wird ein Theil des Silbers reducirt. Eisenchlorid giebt Anfangs eine Fällung, die auf Zusatz von mehr Eisenchlorid wieder verschwindet. Quecksilberchlorid giebt keinen Niederschlag. Salpetersaures Quecksilberoxydul und Zinnchlorür geben weisse Flocken. Mit Schwefelsäure und Zucker erwärmt, geben sie die violettrothe Farbe, wie die cholsauren Salze.

Die Zersetzungsproducte, welche die Galle, wenn man sie nicht von Schleim befreit und faulen lässt, liefert, sind jenen durch Alkalien und Säuren bedingten ganz ähnlich. In heissen Sommermonaten tritt der Fäulnissgeruch schon in 24 Stunden ein, Essigsäure fällt nun schon die Lösung der Galle. Statt des Gallenblasenschleims kann überhaupt jede fäulnissfähige thierische Substanz, auch vegetabilische z. B. Synaptase, wie neuere Versuche von Liebig gezeigt haben, dienen. Dagegen nimmt man bei gereinigter Galle in wässriger Lösung keine solche Zersetzung wahr, in deren Folge diese Lösung durch Essigsäure fällbar würde.

Das Bilin (Berz.) hat mit den choleinsauren Alkalien, die Cholansäure (Berz.) mit einem Gemenge von Choloidinsäure und wenig Cholsäure, die Cholsäure (Berz.) mit der Cholalsäure manche Eigenschaften gemein, so dass man mehr oder weniger mit Wahrscheinlichkeit diese Deutung annehmen kann, worüber das Original weitere Erörterungen macht.

Da nun aus allen bisher angegebenen Thatsachen übereinstimmend hervorgeht, dass die beiden Säuren der Galle durch Paarung einer einzigen Säure, der Cholalsäure, einmal mit Glycocoll, ein andermal mit Taurin entstanden sind, so ist es von Interesse, der Cholalsäure einen Platz im Systeme anzuweisen. Es giebt aber nur wenige Säuren, mit welchen sie eine nahe Beziehung zu haben scheint, diese sind: die Lithofellinsäure, die Lichesterinsäure und die Roccellsäure. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI. S. 1—61.*)

Betrachtungen über die Bestandtheile des Wassers als Ursachen des Kropfes und Rhachitismus, von Grange.

Grange hat Analysen des Wassers von verschiedenen Höhen und geologisch verschiedenen Quellen untersucht und gefunden, dass die Quellwässer aller solcher Dörfer und Thäler, wo Kropf und Cretinismus sehr gewöhnlich sind, sich durch einen bemerkenswerthen Gehalt an Talkerdesalzen auszeichnen.

Diese Untersuchungen wurden in den Gebirgen, welche das grosse Thal der Isère einschliessen, angestellt, woven die einen dem Systeme der westlichen Alpen angehören und eine Höhe von 3000 Metres erreichen, die anderen zur Kreide- und Neocomien-Formation gerechnet werden, und bei Weitem nicht so hoch sind. Man ging im Allgemeinen darauf aus, die Quantitäten an kohlensauren, salz-

sauren, schwefelsauren Salzen der Quellwässer vom Gletscher bis zur Ebene hinab zu bestimmen und deren Mengen in den Quellen von talkigem Terrain (*Terrain granitoïde*) und in den Quellen von kreidigem und anthracitführendem Terrain mit einander zu vergleichen.

Das Wasser des Gletschers von Glezin, das in dem Gletscher selbst bei einer Höhe von 2259 Meter aufgenommen wurde, enthielt Kohlensäure, Stickstoff und Sauerstoff in demselben Verhältnisse, wie andere fliessende Wässer, wenn man den geringeren Atmosphärendruck mit in Rechnung zog. In der geringen Menge von Salzen, die dieses Wasser enthielt, herrschten Chlorüre und schwefelsaure Salze vor. Aus der Vergleichung der Resultate hat sich ergeben:

1) Dass die Menge der im Wasser gelösten Salze vom Gipfel der Gebirge nach der Tiefe hinunter zunimmt;

2) dass auf talkigem und anthracitführendem Terrain die salzsauren Salze des Natrons, der Talkerde, die schwefelsauren Salze von Natron, Kalk, Talkerde und Kali auf die ganze Menge von Salz bezogen, abnehmen, so wie man sich von den Gipfeln entfernt;

3) dass auf anthracitführendem Terrain die Mengen an schwefelsauren Salzen des Natrons, Kalks und der Talkerde, in absoluter Quantität, viel reichlicher im Wasser gefunden werden als auf talkigem, und 18—37 p. c. der ganzen Salzmenge betragen können, während die Chlorverbindungen oft nur 10—16 p. c. ausmachen;

4) dass auf kreidigem Terrain die Chlorüre und schwefelsauren Salze merklich abnehmen, wofür kohlensaure Kalk- und Talkerde eintreten, indem die Wässer über Dolomitgestein fliessen.

Bei dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft, wo die Bestandtheile des Trinkwassers, namentlich der Kalk, mit unter die dem Organismus unentbehrlichen Stoffe gerechnet werden, kann nach dem Verf. sehr wohl dessen Mangel oder auch das Vorhandensein eines anderen Salzes die Ursache von Krankheiten sein. Im gemeinen Leben schreibt man die Ausbreitung des Kropfes, des Cretinismus und Rhachitismus unbekannten schädlichen Eigenschaften des Trinkwassers zu.

Es ist nun beachtenswerth, dass der Verf. in allen Trinkwässern solcher Dörfer, wo Kröpfige und Cretins sehr gewöhnlich anzutreffen waren, eine grosse Menge Talksalze, 16—25 p. c. des ganzen Salzgehaltes vom Wasser, vorgefunden hat, welcher Umstand vielleicht als Ursache jener Uebel angesehen werden kann. Wenigstens findet der Verf., dass überall in den Gegenden der Schweiz, der Vogesen, Pyrenäen, Piemont, wo Kropf und Cretinismus gewöhnlich sind, die Gebirge auch talkige, dolomitische und gypsführende sind. Auch findet Elie de Beaumont aus seinen eigenen Untersuchungen nichts, was gegen des Verf. Ansicht spräche, und Boussingault erinnert sich, dass die Gesteine, welche er in den Andes an Orten sammelte, woselbst er viele Kröpfige sah, Reihefolgen dolomitischer und dem Gyps angehörender Felsarten sind. Auch bemerkt Darwin in seinem Werke über Südamerika ganz besonders die bedeutende Ausdehnung des Gypses und Dolomits in den Andes.

Hiernach spricht der Verf. die Vermuthung aus, dass, wenn überhaupt die Ursache der Kropfkrankheit und des Cretinismus im Wasser liegt, man diese üblen Folgen vielleicht der Anwesenheit der Talkerdesalze, oder der gleichzeitigen Anwesenheit der Talkerdesalze und Abwesenheit einer genügenden Menge von Kalksalzen zuzuschreiben habe. (*Compt. rend. T. XXVII. p.* 358—360.)

Ueber zwei neue Amylverbindungen, von O. Henry d. J.

In der Reihe der Amylverbindungen fehlte bisher noch, bei Vergleichung mit der Aethylreihe, das Zweifach-Schwefelamyl und das Sulfocyanür. Der Verf. hat diese beiden Körper, den Vorschriften Cahours' für die entsprechenden Verbindungen des Aethyls und Methyls folgend, dargestellt.

Zweifach-Schwefelamyl, $C_{10} H_{11} S_2$. Wenn man ungefähr gleiche Volumina von krystallisirtem sulfamylsaurem Kali und sehr concentrirter Lösung von Zweifach-Schwefelkalium zusammen der Destillation unterwirft, so erhält man Wasser und eine gelbliche, ölige Flüssigkeit, die leichter ist als Wasser und einen durchdringenden, starken Geschmack besitzt. Diese ist Zweifach-Schwefelamyl.

Destillirt man es zwei- bis dreimal über geschmolzenem Chlorcalcium, so erhält man zwei Producte: das eine siedet bei 210—240°, und ist nur wenig gelb gefärbt, das zweite kocht zwischen 240—260° und bildet eine lebhaft gelbe Flüssigkeit; beide haben denselben Geruch. Die Dichte des zwischen 240—260° siedenden Bisulfürs ist = 0,918 bei 18—20° C.

Bei der Darstellung dieses Productes muss man eine 3—4mal grössere Retorte, als der Inhalt beträgt, anwenden, weil derselbe stark aufsteigt. Analyse:

C	58,90	10	=	60	58,3
H	10,43	11	—	11	10,6
S	30,67	2	=	32	31,1
	100,00			103	100,0.

Schwefelcyanamyl, $C_{10} H_{11}, Cy S_2$. Wenn man ungefähr gleiche Volumina sulfamylsaures Kali und Schwefelcyankalium, beide krystallinisch, gut gemischt in einer geräumigen Retorte destillirt, welche mit einer abgekühlten Vorlage versehen ist, so erhält man ein weissgelbliches Oel, das auf dem mit übergegangenen Wasser schwimmt. Es hat einen durchdringenden knoblauchartigen Geruch, der indessen nicht so stark ist als der des vorigen Körpers. Wiederholt mit geschmolzenem Chlorcalcium behandelt und destillirt, liefert es eine farblose, dünne Flüssigkeit, welche bei 170° anfängt zu sieden, worauf der Siedepunct bis 200° steigt. Am meisten geht zwischen 195 u. 210° über. Dieses hat die oben angegebene Zusammensetzung.

C	56,66	12	72	55,8
H	8,80	11	11	8,5
N		1	14	10,9
S		2	32	24,8
			129	100,0.

Die zweite bei der Destillation übergegangene Flüssigkeit, von Neuem über Chlorcalcium getrocknet, gab ein farbloses, zwischen 200 und 240° siedendes Product, das einen weniger unangenehmen Geruch hatte, als das vorige.

Die Dichte des Amylsulfocyanürs, das zwischen 210—240° siedet, war bei 20° = 0,905.

Wenn man (in der Aethylreihe) Zweifach-Schwefeläthyl, Mercaptan oder Aethylsulfocyanür mit Salpetersäure behandelt, so erhält man Sulfäthylschwefelsäure, $C_4 H_5 S_2 O_5$ (s. dies. Jahrg. S. 277), die mit Basen gut krystallisirte Salze giebt. Aus den entsprechenden Körpern der Methylreihe erhält man auf dieselbe Weise die Sulfomethylschwefelsäure. Bemerkenswerth ist hierbei, dass weder das Einfach-Schwefeläthyl noch das Einfach-Schwefelmethyl dieselben Producte mit Salpetersäure liefern.

Ebenso verhält es sich in der Amylreihe; auch hier liefert das Einfach-Schwefelamyl nichts, dagegen das Amylmercaptan mit Salpetersäure ähnlich wie jene Mercaptane die Sulfamylschwefelsäure, $C_{10} H_{11} S_2 O_5$, von Gerathewohl. Der Verf. hat sich durch Versuche überzeugt, dass auch die so eben beschriebenen beiden Körper bei Behandlung mit Salpetersäure in Sulfamylschwefelsäure übergehen. (*Journ. de Pharm. et de Chim.* 3. *Sér. T. XIV.* p. 247—250.)

Das Dilatometer, von J. T. Silbermann.

Zur Ermittelung der relativen Mengen zweier mit einander gemischten Flüssigkeiten, besonders für Gemische von Wasser und Weingeist, statt des Alkoholometers hat Silbermann ein Instrument construirt, dessen Anwendung auf einem zu diesem Zwecke noch nicht benutzten Principe beruht. Man hat ähnliche Instrumente bisher nur auf Dichte, Siedepunct und Destillation begründet.

Silbermann's Verfahren stützt sich auf die eigenthümlichen Ausdehnungen der Flüssigkeiten. Bekanntlich dehnt sich z. B. der Weingeist zwischen 0 und 100° dreimal so stark aus als Wasser. Die Ausdehnung ist beim Weingeist auch noch zwischen 25—50° grösser als beim Wasser. Füllt man nun die Kugel und noch einen kleinen Theil des Rohrs von einem Thermometer mit Wasser von 25° und bezeichnet den Wasserstand mit einem ersten Striche, und erwärmt man dann auf 50°, so dehnt sich das Wasser aus, und man erhält wieder einen Wasserstand, den man mit einem zweiten Striche bezeichnet. Füllt man hierauf dasselbe Thermometer mit absolutem Weingeist von gleichfalls 25° und zwar bis zum ersten Striche, und erwärmt man wiederum auf

50°, so wird man finden, dass der Weingeist drei und ein halb Mal so hoch wie das Wasser gestiegen ist.

Ein jedes Gemisch von Weingeist und Wasser muss, ebenso behandelt, innerhalb dieser Grenzen seinen Standpunct nehmen, wenn es von 25 auf 50° erwärmt wird.

Wenn man nun der Reihe nach bestimmte Gemische von 100 Wasser und 0 Alkohol, 99 Wasser und 1 Alkohol, 98 Wasser und 2 Alkohol u. s. f. bis 0 Wasser und 100 Alkohol macht, damit jedes Mal, nachdem diese Gemische auf 25° erwärmt waren, dasselbe Instrument bis zum ersten Striche füllt, dann auf 50° erwärmt und wieder jedes Mal einen Strich macht, so bekommt man ein Instrument, das den Weingeist in Hunderteln in jedem beliebigen auf 25° erwärmten Gemisch von Weingeist und Wasser angiebt, wenn man seine Temperatur nun noch auf 50° steigert.

Auf gleiche Weise kann man solche Dilatometer für Gemische aus je zwei Flüssigkeiten von hinreichend verschiedener Ausdehnung herstellen.

Das Dilatometer Silbermanns hat folgende besondere Einrichtung. Auf einer Metallplatte befindet sich ein Quecksilberthermometer, welches nur zwei Striche führt, den einen z. B. bei seinem 25., den anderen bei seinem 50° Wärmegrade. Daneben ist das Dilatometer befestigt. Dieses besteht in einem unten und oben offenen, unten ausgezogenen, oben in ein weites angelöthetes Glasrohr ausmündenden Thermometerrohre und bildet eine wahre Pipette. Unterhalb des ersten Striches kann man das Rohr, um seine Länge zu vermindern, aufblasen. Die untere Oeffnung der Pipette wird durch eine kleine Korkscheibe, welche auf dem einen Ende einer Feder, die mit ihrem anderen Ende auf der Platte befestigt ist, aufsitzt, und durch die Feder angedrückt wird, geschlossen. Um dieses Ende öffnen zu können, wenn Flüssigkeit in diese Pipette gebracht werden soll, läuft ein Metallstab der Platte entlang, unten durch einen Ring, oben neben dem weiten Ende der Pipette mit einer Schraube durch eine Schraubenmutter, so dass, wenn man den Stab oben um seine Achse dreht, das untere Ende auf das freie Ende der Feder trifft, und die Korkscheibe von der Ausmündung der Pipette zurückbewegt. Dreht man im entgegengesetzten Sinne, so geht die Feder zurück, und schliesst die Pipette wieder.

Da Flüssigkeiten oft Gase oder Luft enthalten, so müssen sie davon, ohne dass man ihre Mischungen ändert, befreit werden, was am besten in der Leere geschieht.

Man verfertigt daher einen kleinen ledernen Kolben, der in dem oben angelötheten weiteren Glasrohre der Pipette spielt.

Dieser Kolben dient, indem er aufgezogen wird, zuerst dazu, das Thermometerrohr der Pipette mit der zu prüfenden Flüssigkeit zu füllen. Darauf, wenn die Oeffnung unten verschlossen und der Kolben niedergeschoben ist, bewirkt er beim Aufwärtsgehen die Ausscheidung von Gasblasen unter dem verminderten Luftdrucke. Mit zwei bis drei Kolbenzügen ist die Reinigung vom Gas geschehen.

Damit man den Kolben ohne Erschütterung durch die eindringende Luft herausziehen kann, ist der Kolbenstiel seiner ganzen Länge nach hohl, man drückt während des Pumpens mit feuchtem Finger oben auf die Oeffnung und lässt, bevor man den Kolben herauszieht, die Luft, indem man den Finger abhebt, durch den Kolbenstiel in den verdünnten Raum eindringen.

Ausserdem muss man, um gut auszupumpen, den Kolben so weit niederschieben, dass die Flüssigkeit oben zur Oeffnung des Stiels austritt, dann hier mit dem Finger schliessen und den Kolben aufziehen. Endlich muss das Thermometer des Instrumentes zuerst ganz mit Flüssigkeit gefüllt sein; dann schiebt man die Feder, während die Flüssigkeit 2 — 3 Minuten in ihrer Temperatur so erhalten wird, dass das Quecksilber in dem Quecksilberthermometer auf dem ersten Striche stehen bleibt, so lange zurück, bis das Niveau der Flüssigkeit zum untersten Strich gesunken ist. (*Comptes rend. T. XXVII. p.* 418—421).

Ueber die Reactionen einiger Flüssigkeiten des Körpers während der Erkrankung an der Cholera, von Burguières.

Der kürzlich von Andral (S. d. Jahrg. S. 641) veröffentlichte Artikel über die Reactionen der Flüssigkeiten des menschlichen Körpers hat den Verf. veranlasst, zu Smyrna ähnliche Prüfungen derselben Flüssigkeiten bei Cholerapatienten anzustellen.

Der Verf. fand das Blut in seiner alkalischen Reaction, während der Erkrankte noch lebte und ebenso in Körpern, die erst kürzlich abgestorben waren, unverändert.

In der ersten Periode der Erkrankung an Cholera ist der Schweiss fast unterdrückt. In der Periode der Cyanose bedeckt er die Haut mit einem kalten klebrigen Ueberzuge, so dass sich die Haut wie die von einem Frosche anfühlt. Solcher Schweiss reagirt nicht mehr sauer, er wird neutral, wurde aber niemals von alkalischer Reaction gefunden.

Die Magenflüssigkeiten und die Magenschleimhaut zeigen bedeutende Abänderungen in ihren Reactionen. Andral fand die durch Erbrechen aus dem Magen entleerten Flüssigkeiten fast immer sauer, und ebenso die Reaction der Magenschleimhaut, selten fand er hier Neutralität, und niemals alkalische Reaction.

Ganz am Anfange der Krankheit zeigten sich die durch Erbrechen entleerten Substanzen von saurer Reaction. Nach zwei bis dreimaligem Erbrechen verschwand die saure Reaction und es trat dafür eine deutlich alkalische ein. Dieses geschah in solchen Fällen, wo die durch Erbrechen entleerten Substanzen das eigenthümliche weissliche und flockige Ansehen angenommen hatten, was die Cholera charakterisirt. Die durch den Darmkanal entleerten, und auch die noch in demselben angetroffenen Substanzen hatten eine alkalische Reaction. Ebenso die Schleimhäute der Eingeweide.

Die Harnabsonderung ist während der Erkrankung an Cholera unterdrückt; der Verf. hat nur den Harn, der sich noch in der Blase bei der Section vorfand, untersucht, er hatte seine natürliche Reaction. In einem Falle fand sich indessen statt des Harns eine weissliche, schleimige Materie, welche neutral war.

Der Verfasser macht besonders auf die Erscheinung aufmerksam, dass bei den Cholerakranken die saure Reaction der durch die Haut abgesonderten Flüssigkeiten verschwunden, und die des Magens durch eine von alkalischer Reaction vertreten war, ein Umstand der gewiss auf eine bedeutende Störung des ganzen Gleichgewichts im Körper deutet. *(Comptes rend. T. XXVII. p. 343—344.)*

Kleine Mittheilungen.

Ueber die anästhetischen Mittel, von Snow. Nach dem Verf. verhalten sich die anästhesirenden Wirkungen der bis jetzt bekannten derartigen Mittel umgekehrt, wie ihre Auflöslichkeiten in Wasser; man muss von einem in Wasser, und so auch im Blute, mehr löslichen Mittel in demselben Verhältnisse mehr anwenden, um dieselbe Wirkung zu erhalten. Nach Versuchen von Snow drücken folgende Zahlen die verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse mehrerer Substanzen in Wasser aus. Es löst sich:

Das essigsaure Methyloxyd in	2,00	Th. Wasser
Das essigsaure Aethyloxyd in	6,66	-
Das Aethyloxyd in	10,00	-
Das salpetersaure Methyloxyd in	16,66	-
Das Iodäthyl in	100,00	-
Der Zweifach-Chlorkohlenstoff in	25,00	-
Das Chloroform u. Bromoform in	20,00	-
Der Schwefelkohlenstoff in	7,69	-
Das Benzin und Metaceton	Kaum löslich in Wasser.	

(Journ. de Chim. méd. 3. Sér. T. IV. p. 469.)

Kitt zu luftdichten Verschlüssen, nach Maissiat. Die Nützlichkeit eines luftdichten Verschlusses von Gefässen, worin gewisse Substanzen aufbewahrt werden sollen, ergiebt sich von selbst, namentlich weil man angefangen hat, Nahrungsmittel durch solche Mittel gut erhalten aufzubewahren. Maissiat wendet, um Stöpsel in ihren Mündungen luftdicht einzufügen einen Kitt an, der nicht austrocknet und, je nachdem man ihn bereitet, eine beliebige Härte annimmt, und in Wasser verdünntem Weingeist u. s. w. unlöslich ist. Dieser Kitt wird auf folgende Weise bereitet: Man schmilzt zuerst Cautchouk (ein Zusatz von ungefähr 1/8 Fett oder Wachs scheint, ohne zu schaden, das Schmelzen zu erleichtern), rührt es gut und steigert die Temperatur sehr vorsichtig, so dass niemals reichliche Dämpfe aufsteigen. Wenn die Masse fast völlig geschmolzen ist, setzt man gelöschten und durchgesiebten Kalk in kleinen Portionen dazu, bis der Cautchoukgeruch verschwunden und statt dessen ein eigenthümlicher Geruch bemerkt wird. Wenn man den Kitt für consistent genug hält, so entfernt man ihn vom Feuer und verwendet ihn wie Glaserkitt. *(Journ. de Chim. méd. 3. T. IV. p. 247—249.)*

Zusammensetzung des schwarzen Niederschlags an der Anode, bei Zersetzung der Kupfervitriollösung durch den galvanischen

Strom, nach Maxim. Herzog von Leuchtenberg, Sand 1,90; Antimon 9,22; Zinn 33,50; Arsen 7,40; Platin 0,44; Gold 0,95; Silber 4,54; Blei 0,15; Kupfer 9,24; Eisen 0,30; Nickel 2,26; Kobalt 0,86; Vanadium 0,64; Schwefel 2,46; Selen 1,27; Sauerstoff nach Berechnung der Metalloxyde und Verlust = 24,82 = 100. Durch Amalgamiren konnte aus dem schwarzen Niederschlage Silber, Gold, Platin, Kupfer und etwas Eisen ausgezogen werden, es muss daher ausser den edlen Metallen auch ein Theil des Kupfers in oxydirtem Zustande in diesem Niederschlage enthalten sein, was wohl mechanisch, beim Reinigen der Anode von diesem Niederschlage, der den Strom sehr schwächt, in denselben kommt. (*Bullet. de la Classe phys. mathém. de St. Pétersb. T. VIII. No.* 159. p. 218—224.)

Pharmacie.

Ueber Collodium, von Soubeiran u. von Lassaigne.

Meynard, Student der Medicin zu Boston, und Dr. Bigelow streiten sich um die Entdeckung des Collodiums. Dieses Product ist nichts Anderes, als eine Auflösung der Schiessbaumwolle in Aether. (Diese Auflöslichkeit ist in Deutschland bald nach Entdeckung der Schiessbaumwolle bekannt geworden, ohne gerade zu diesem Zwecke benutzt worden zu sein). Die in Aether gelöste Substanz haftet ausserordentlich fest an, und ist daher sehr nützlich, um Wunden zu schliessen; sie widersteht der Wirkung des Wassers und anderer Flüssigkeiten.

Seitdem man eine solche Anwendung von der in Aether gelösten Schiessbaumwolle gemacht hat, haben verschiedene Personen versucht, dieses Product darzustellen, und oftmals ohne Erfolg, wodurch Mialhe Veranlassung genommen hat, die verschiedenen Vorschriften zur Bereitung der Schiessbaumwolle nochmals zu prüfen, um diejenige ausfindig zu machen, nach welcher man die grösste Menge von der in Aether löslichen Substanz gewinnt.

Unter den Präparaten, die man als Schiessbaumwolle erhält, sind nicht alle in Aether löslich. Payen gab an, dass man ein in mit etwas Alkohol versetztem Aether lösliches Product namentlich erhalte, wenn man zu dem Gemische von Schwefelsäure und Salpetersäure eine mit Untersalpetersäure beladene Salpetersäure verwendet.

Nach Mialhe erhält man, wie Gaudin angegeben hat, solches in Aether lösliches Product fast immer sicher, wenn man es auf folgende Weise darstellt:

Gepulverter Salpeter	20	Th.
Schwefelsäure von 66°	30	-
Gereinigte Baumwolle	1	-

Man mischt erst die Schwefelsäure mit dem Salpeter in einem Glas- oder Porcellangefässe, fügt bald darauf die Baumwolle dazu, und arbeitet sie mit Hülfe zweier Glasstäbe drei Minuten lang durch. Man wäscht gut aus, zieht sie aus einander und trocknet im Wasserbade. Aus solcher Schiessbaumwolle erhält man das Collodium nach folgender Vorschrift:

Schiessbaumwolle	1	Th.
Schwefeläther	16	
Rectificirter Weingeist	1	

Man bringt zuerst den Aether und die Schiessbaumwolle in einem verschliessbaren Glasgefässe zusammen, schüttelt einige Minuten lang stark, fügt dann den Weingeist dazu und schüttelt so lange, bis das Ganze syrupartig geworden ist. Hierauf presst man die Masse durch Leinen und hebt das Product in gut verschlossenen Gefässen auf.

Solches Collodium hat eine merkwürdige Klebkraft; ein Stück Zeug von 3 Centim. Breite, in die hohle Hand geklebt, trug ein Gewicht von 15 Kilogrm., worauf das Zeug selbst eher zerriss als von der Hand losliess.

Auch nach der obigen Vorschrift von MALHE haben manche Personen kein günstiges Resultat erhalten. Dieses liegt nach SOUBEIRAN daran, dass in solchen Fällen der Salpeter nicht vollkommen ausgetrocknet war, oder dass die Schwefelsäure schon durch längere Aufbewahrung Wasser angezogen hatte. Nach SOUBEIRAN ist es nöthig, dass die Salpetersäure im Momente, wo sie aus dem Salpeter ausgetrieben wird, mit einer solchen Menge Schwefelsäure von geeigneter Concentration zusammentrifft, dass Untersalpetersäuredämpfe frei werden. SALMON, Chirurg am Hôtel-Dieu von Chartres, zieht zur Bereitung der Schiessbaumwolle ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäuremonohydrat vor; auch hiernach kann man ein gutes Resultat, nur nicht so sicher und wohlfeil, erhalten, weil jenes Material sich in der Apotheke nicht immer vorfindet, was im Gegentheil hinsichtlich der Schwefelsäure von 66° und des Salpeters der Fall ist.

Indem SOUBEIRAN seine Versuche über Collodium mannichfach abänderte, machte er die Beobachtung, dass man mittels ganz trocknen Salpeters und Schwefelsäure, die, um allen Ueberschuss an Wasser über ihr Hydratwasser zu entfernen, einige Zeit gekocht war, eine Schiessbaumwolle erhielt, die sich ganz klar in Aether löste. Mit solcher Lösung hat SOUBEIRAN feine Seidenzeuge und andere Stoffe bestrichen und dadurch ganz undurchdringlich gemacht, wobei die Stoffe keinen Geruch annehmen, nichts an ihrer Farbe und ihrem Glanze verlieren, so dass man aus solchen Zeugen gewiss sehr bequeme, ganz geschmeidige Kleidungsstücke wird verfertigen können, z. B. wasserdichte Mäntel, von so geringem Volum, dass man sie in der Tasche mit sich führen kann.

In Amerika wendet man das Collodium direct an, man nähert die Lippen einer Wunde, bringt nun das Collodium darauf, und breitet es etwa einen halben Zoll über die Ränder der Wunde herum aus. Sobald das Collodium trocken ist, findet man auch die Wunde dauerhaft geschlossen. Indem sich dabei das Collodium, während es trocknet, zusammenzieht, bringt es die Ränder der Wunden besser zusammen, als dieses durch Nähen erreicht werden kann. Von der Wunde wird die Luft vollständig abgehalten und die Durchsichtigkeit des Collodiums gestattet noch immer die Wunde selbst darunter zu

beobachten, seine Unlöslichkeit das Waschen, ohne dem Verbande zu schaden.

In Frankreich hat man bisher nur mit Collodium belegte Bänder benutzt, welche zwar solider, aber nicht durchsichtig sind. Nach Debout soll man Goldschlägerhaut statt Zeug nehmen, wodurch der Nachtheil der Undurchsichtigkeit beseitigt sein würde.

Simpson hat das Collodium zum Verschliessen der Wunden bei aufgesprungenen Brüsten mit Vortheil angewandt, worauf die Säuglinge ohne Störung fortgesäugt werden konnten. Den grössten Gewinn wird man jedenfalls immer bei solchen Verbänden davon ziehen, die einen grossen Widerstand zu leisten haben. *(Journ. de Pharm. et de Chim. 3. Sér. T. XIV. p. 263–267.)*

Nach Lassaigne erhält man das Collodium aus Schiessbaumwolle sehr leicht, wenn man letztere recht gut austrocknet, in sehr leichte voluminöse Watte auszieht und in einem trocknen Gefässe mit Schwefeläther übergiesst. Bei gewöhnlicher Temperatur von 15–28° verwandelt sich die Schiessbaumwolle in eine Gallert, die halb durchsichtig ist und flüssiger wird, so dass sie nach einiger Zeit und nach öfterem Umschütteln das Ansehen eines dicken Traganthschleims gewinnt. Die so erhaltene Masse mischt sich später mit neuen Mengen Aether und bildet damit eine mehr oder weniger syrupartige Masse, die man nach Belieben verdünnen kann.

Verschiedene Versuche, das günstigste Verhältniss zwischen Aether und Schiessbaumwolle auszumitteln, haben gezeigt, dass man den Aether am besten auf zweimal hinzufügt. Zuerst giesst man von der ganzen zur Lösung bestimmten Aethermenge nur drei Fünftel auf die Schiessbaumwolle, und erst nach 8–10 Minuten, wenn das Ganze in eine Gallertmasse verwandelt ist, den Rest. Sehr gut kann man zur Bereitung dieses neuen pharmaceutischen Productes die Schiessbaumwolle, die durch Eintauchen von Baumwolle in ein Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure (s. weiter oben) dargestellt ist, benutzen. Lassaigne bereitet aus solcher das Collodium nach folgenden Verhältnissen:

Schiessbaumwolle	16 Grm.
Schwefeläther	715

Die Schiessbaumwolle wird in einem ausgetrockneten Kolben zuerst mit 429 Grm. Aether übergossen und der Kolben luftdicht verschlossen. Nach einigen Minuten, wenn die Schiessbaumwolle ganz mit Aether durchdrungen ist, schüttelt man das Gefäss stark und stellt es sodann 15–20 Minuten lang in die Sonne. Hierauf fügt man den Rest von 286 Grm. Aether noch hinzu und schüttelt, bis sich die Gallertmasse gelöst hat.

In dem so erhaltenen Producte schwimmen dann immer noch einige Baumwollenfäden, die indessen der Wirkung keinen Nachtheil bringen. Der Preis des Collodiums nach dieser Vorschrift steigt auf 7–8 Frc. à Liter. *(Journ. de Chim. méd. 3. Sér. T. IV. p. 541–543.)*

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld in Leipzig.

Pharmaceutisches Central-Blatt.

13. December 1848. №. 57.

Redaction: Dr. W. Knop.

Chemie.

Vergleichende Untersuchung der Mineralkörper in verschiedenen Theilen der Rosskastanie, von Dr. E. Wolff.

Wolff hat eine sehr umfassende Untersuchung der Mineralbestandtheile der Rosskastanie, *Aesculus Hippocastanum*, mit gleichzeitiger Berücksichtigung der Wassermengen, welche die verschiedenen Theile dieses Baumes enthalten, vollendet. Die Untersuchung verglich die Qualität und Quantität jener Bestandtheile in Rinde, Holz, Blattstiel, Blatt, Blüthenstiel, Kelch, Staubfaden, Blumenblatt, grüner Frucht, brauner Schale der reifen Frucht, innerer Substanz der reifen Frucht, und in der grünen Schale der reifen Frucht.

Wolff hat die in neuerer Zeit bei Aschenanalysen gemachten Erfahrungen sorgfältig benutzt. Es sei hier nur bemerkt, dass die von H. Rose gegebene Regel, dass die Pflanzen bei niedriger, nicht zum Glühen steigender Temperatur verkohlt werden müssen, bis die Auswaschwässer solcher Kohle sich nur noch sehr wenig gelblich färben, befolgt wurde. Wolff hat den Wasserauszug solcher Kohle stets für sich analysirt, die hierin gefundenen Bestandtheile machen die 1) in Wasser löslichen Bestandtheile der Asche aus. Dann wurde die Kohle mit Salzsäure ausgelaugt, ausgewaschen, getrocknet und im Muffelofen verbraunt. Es blieb dann nur noch eine sehr geringe Menge Asche zurück. Ihre Bestandtheile, mit den vorher durch Salzsäure ausgezogenen zusammengenommen, machen die 2) in

Wasser unlöslichen Bestandtheile der Asche aus. Es sei hier von vornherein bemerkt, dass der Verf. auf die Unterscheidung und besondere Bestimmung dieser beiden Classen 1 und 2 vorzüglich Gewicht legt. Uebrigens stimmten Analysen, die nach solchem Verfahren angestellt wurden, so vollkommen, dass der Verf. die Ueberzeugung ausspricht, dass man nicht allein keinen Verlust, selbst au den leichter flüchtigen Stoffen, erleidet, sondern dass man auch die einzelnen Bestandtheile in demselben Zustande in der Asche behält, in dem sie in der Pflanze vorhanden waren. Es wird z. B. die Phosphorsäure nicht reducirt, es entweichen keine Chlormetalle, und Kieselsäure und kohlensaures Alkali ändern bei so niedrigen Temperaturgraden den Sättigungsgrad der Phosphorsäure nicht ab.

Zur Untersuchung wurde das Material von zwei verschiedenen Standorten gesammelt. Der Standort, der den grösseren Theil des Materials zur Untersuchung lieferte, war die Umgebung des Gasthauses Weintraube bei Halle. Der Boden ist hier ein nicht tiefkrumiges, steiniges und hügeliges Porphyrfelsenterrain, auf welchem der Pflanze nicht allein die Bestandtheile des verwitternden Porphyrs, sondern auch die vielfachen, in der Nähe des Gasthauses verschütteten Stoffe als Nahrung zu Gute kommen. Der zweite Standort war die Kreuzhorst bei Magdeburg, ein Theil einer Waldung, die im Frühjahre durch Uebertritt der Elbe oft mit Elbschlamm bedeckt wird. Hier vegetirte der Baum viel kräftiger, er trug grössere, saftreichere Früchte etc.

Wir führen in Folgendem zunächst die vom Verf. tabellarisch zusammengestellten Resultate seiner Analysen auf, so weit sie die von demselben ermittelten Thatsachen enthalten. Wir müssen indessen bemerken, dass interessante vergleichende Berechnungen, welche sich aus den Werthen dieser Tabellen als Grundlagen anstellen lassen, und in dem Nachstehenden weiter besprochen werden, vom Verf. ebenfalls ausgeführt und in weiteren Tabellen des Originals, auf welche wir hinsichtlich der Ersparniss solcher Berechnungen besonders verweisen müssen, enthalten sind.

I. Tabelle, Vegetationswasser und Aschenprocente.

Die folgende Tabelle zählt die Mengen an Wasser und Asche auf, welche bei Untersuchung der verschiedenen Theile der Rosskastanie durch die Analyse direct gefunden wurden, mit der einzigen Ausnahme, dass die Asche der Rinde auf 80 p. c. der in dem Wasser unlöslichen Substanzen reducirt wurde, während der übrige Theil der direct gefundenen Aschenmenge als Asche des Bastes oder des zwischen Rinde und Holz befindlichen Pflanzensaftes in Rechnung gebracht wurde. Die unmittelbar gefundene Aschenmenge war bei der Rinde = 7,85 p. c., und da in der Rinde das Verhältniss der in Wasser auflöslichen zu den unlöslichen Substanzen = 1 : 8 sich ergab = 0,872 : 6,978, so sind 80 p. c. der letzteren = 5,582 p. c. der eigentliche Aschengehalt der Rinde in 100 Theilen der getrockneten Substanz, und für die Asche des Bastes blieben dann 2,268 p. c. übrig.

Von den Zahlen 1 und 2, welche den einzelnen Theilen der reifen Frucht nachgesetzt sind, bezeichnet 1. solche vom Standorte Weintraube, 2. vom Standorte Kreuzhorst.

Name der vegetabilischen Substanz.	Trockne Substanz. p. c.	Vegetations-wässer. p. c.	Aschenproc. in 100 Th. trockn. Subst.	Verhältnisse, die Asche des Bastes 2,27 = 1 gesetzt
1. Holz	51,55	48,45	1,05	0,46 = ½
2. Bast	45,02	54,98	2,27	1,00 = 1
3. Rinde	—	—	5,58	2,45 = 2½
4. Blattstengel	15,96	84,04	13,87	6,11 = 6
5. Blätter	24,59	75,41	9,08	4,00 = 4
6. Blüthenstengel	14,71	85,21	11,36	5,00 = 5
7. Kelchtheile	16,84	83,16	6,65	2,93 = 3
8. Staubfäden	16,40	83,60	6,56	2,90 = 3
9. Blumenblätter	13,55	86,67	6,10	2,68 = 3
10. Unreife Früchte	18,99	81,01	4,39	1,93 = 2
11. Reife Früchte				
a. Kernsubstanz				
No. 1.	47,12	52,88	3,36	1,48 = 1½
No. 2.	50,33	49,67	2,26	—
b. Grüne Schale				
No. 1.	17,30	82,70	7,29	3,25 = 3¼
No. 2.	18,88	81,12	4,53	—
c. Braune Schale				
No. 1.	36,00	64,00	2,20	0,97 = 1
No. 2.	39,09	60,91	1,70	—

II. Tabelle, procent. Zusammensetzung der Aschen.

	I. Rinde.	II. Holz.	III. Blattstiel.	IV. Blätter.	V. Blüthenstiele.
Kalkerde	47,70	32,58	18,04	25,48	7,65
Talkerde	1,06	3,70	2,53	2,27	1,08
Kali	5,23	13,34	24,93	18,45	47,15
Chlorkalium	3,64	9,67	21,40	9,24	8,91
Schwefelsäure	—	—	3,13	7,92	2,90
Phosphorsäure	3,75	14,58	12,32	19,48	14,07
Kohlensäure	37,92	24,16	16,78	12,89	17,64
Kieselsäure	0,70	1,97	0,87	4,27	0,60
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

	VI. Kelchtheile.	VII. Staubfaden.	VIII. Blumenblätter.	IX. Grüne Früchte.	X. Braune Schal. d. reif. Früchte.
Kalkerde	9,54	10,81	10,68	8,37	13,51
Talkerde	4,57	2,43	3,01	1,99	1,94
Kali	45,59	44,80	44,09	44,16	37,63
Chlorkalium	3,88	4,58	6,20	8,46	9,02
Schwefelsäure	Spur	Spur	Spur	3,08	2,94
Phosphorsäure	12,94	15,33	13,31	17,55	15,36
Kohlensäure	22,17	21,47	21,58	15,75	18,88
Kieselerde	1,31	0,58	1,13	0,64	0,69
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

	XI. Die innere Substanz der reifen Früchte.		XII. Die grünen Schalen der reifen Früchte.	
	a. von der Weintraube	b. von der Kreuzhorst.	a. von der Weintraube.	b. von der Kreuzhorst.
Kalkerde	9,42	10,20	6,46	8,14
Talkerde	0,48	0,36	0,86	0,68
Kali	48,53	36,67	47,48	54,02
Chlorkalium	3,48	19,38	15,42	2,20
Schwefelsäure	1,36	1,02	0,76	1,22
Phosphorsäure	18,74	19,15	3,98	5,40
Kohlensäure	17,83	13,07	24,61	27,97
Kieselerde	0,16	0,15	0,43	0,37
	100,00	100,00	100,00	100,00.

III. Tabelle, procent. Zusammensetzung der Asche nach Abzug der Kohlensäure.

In der folgenden Tabelle sind die Zahlen angegeben, welche man findet, wenn man von der ganzen Menge der Asche die Kohlensäure abzieht, die übrigen Bestandtheile in ihren quantitativen Verhältnissen auf 100 Th. zurückführt, und die nun sich ergebenden Summen der Sauerstoffmengen berechnet, nachdem die der vorhandenen Schwefelsäure und Phosphorsäure entsprechende Quantität an Basis in Abzug gebracht worden ist.

	I. Rinde.		II. Holz.	
		Sauerst.		Sauerst.
Kalkerde	76,84	21,95	42,93	12,27
Talkerde	1,71	0,68	4,95	1,97
Kali	8,42	1,43	17,56	2,98
Chlorkalium	5,85	—	12,75	—
Phosphorsäure	6,03	3,35	19,22	10,68
Kieselerde	1,12	—	2,59	—
	100,00		100,00.	
Sauerstoffgehalt der Basen		22,72		12,95.

	III. Blattstengel		IV. Blätter.		V. Blüthenstengel	
		Sauerst.		Sauerst.		Sauerst.
Kalkerde	21,68	6,19	29,25	8,35	9,29	2,66
Talkerde	3,04	1,21	2,61	1,04	1,31	0,52
Kali	29,95	5,09	21,18	3,60	57,25	9,72
Chlorkalium	25,72	—	10,61	—	10,08	—
Schwefelsäure	3,76	2,26	9,09	5,45	3,52	2,11
Phosphorsäure	14,81	8,23	22,36	12,42	17,08	9,51
Kieselerde	1,04	—	4,90	—	0,73	—
	100,00		100,00		100,00	
Sauerstoffgehalt d. Basen		8,45		6,20		8,40

	VI. Kelchtheile.		VII. Staubfäden.		VIII. Blumenblätt.	
		Sauerst.		Sauerst.		Sauerst.
Kalkerde	12,26	3,41	13,76	3,94	13,62	3,90
Talkerde	5,87	2,34	3,09	1,24	3,84	1,54
Kali	58,58	9,94	57,05	9,69	56,22	9,54
Chlorkalium	4,98	—	5,84	—	7,91	—
Phosphorsäure	16,63	9,24	19,52	10,85	16,96	9,01
Kieselerde	1,68	—	0,74	—	1,45	—
	100,00		100,00		100,00.	
Sauerstoffgehalt d. Basen		11,99		10,53		11,38.

	IX. Grüne Früchte.		X. Reife Früchte. 1.	Sauerst.	2.	Sauerst.
		Sauerst.				
Kalkerde	9,81	2,80	11,47	3,28	11,73	3,36
Talkerde	2,36	0,94	0,58	0,23	0,42	0,17
Kali	52,41	8,90	59,06	10,03	42,18	7,18
Chlorkalium	10,04	—	22,81	12,67	22,29	—
Schwefelsäure	3,65	2,19	4,24	2,54	1,17	0,70
Phosphorsäure	20,84	11,57	1,65	—	22,03	12,39
Kieselerde	0,89	—	0,19	—	0,18	—
	100,00		100,00		100,00.	
Sauerstoffgehalt d. Basen		7,28		7,62		5,52.

	XI. Grüne Schale d. Früchte. 1.	Sauerst.	2.	Sauerst.	XII. Braune Schale.	Sauerst.
Kalkerde	8,57	2,45	11,31	3,24	16,40	4,68
Talkerde	1,14	0,46	0,94	0,38	2,35	0,94
Kali	62,98	10,69	74,99	12,74	47,36	8,04
Chlorkalium	20,45	—	3,06	—	10,92	—
Phosphorsäure	5,28	2,93	7,49	4,16	18,57	10,32
Schwefelsäure	1,01	0,61	1,70	1,02	3,56	2,26
Kieselerde	0,57	—	0,51	—	0,84	—
	100,00		100,00		100,00.	
Sauerstoffgehalt d. Basen		12,23		14,30		8,68.

IV. Tabelle, Berechnung der an Kohlensäure gebundenen Basen auf 100 Theile.

Diese Tabelle zeigt das Sauerstoffverhältniss der an Kohlensäure gebundenen Basen deutlicher; es tritt hervor, wenn man in den einzelnen vorhin mitgetheilten Analysen nicht allein die Kohlensäure, sondern auch das in den untersuchten Aschen enthaltene Chlorkalium, den phosphorsauren Kalk, das phosphorsaure Kali, das schwefelsaure Kali und die Kieselerde in Abzug bringt, sodann die zurückbleibenden Basen auf 100 Theile reducirt, und die denselben dann entsprechenden Sauerstoffmengen berechnet.

	I. Rinde.	II. Holz.	III. Blattstiel.	IV. Blätter.
Kalkerde	87,73	55,44	26,27	47,56
Talkerde	2,08	9,80	7,84	10,46
Kali	10,19	34,76	65,89	41,98
	100,00	100,00	100,00	100,00.
Sauerstoffgehalt dieser Basen	27,64	25,65	21,84	24,88.

	V. Blüthenstiel.	VI. Kelchtheile.	VII. Staubfäden.	VIII. Blumenblätter.	IX. Grüne Früchte.
Kalkerde	3,73	5,19	4,02	6,88	3,33
Talkerde	2,82	9,49	5,72	6,62	6,08
Kali	93,45	85,32	90,26	86,50	90,59
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.
Sauerstoffgehalt dieser Basen	18,07	19,75	19,06	19,28	18,75.

Reife Früchte.

	X. Innere Substanz. 1.	2.	XI. Grüne Schale. 1.	2.	XII. Braune Schale.
Kalkerde	5,69	4,58	6,62	6,90	20,68
Talkerde	1,29	1,41	1,69	1,20	5,45
Kali	93,02	94,01	91,69	91,90	73,87
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.
Sauerstoffgehalt dieser Basen	17,93	17,83	18,14	18,05	20,52.

V. Tabelle, die in Wasser löslichen und unlöslichen Bestandtheile.

Es ist schon oben angeführt, dass der Verf. auf die getrennte Bestimmung der in Wasser löslichen und unlöslichen Bestandtheile ein besonderes Gewicht legt. Die folgende Tabelle enthält daher noch die Zahlen, welche die 1) in dem Wasserauszuge der verkohlten Substanzen gelösten und 2) davon ungelösten, nachher mittels Salzsäure etc. aufgenommenen Bestandtheile der Aschen ausdrücken.

	I. Rinde.	II. Holz.	III. Blattstiel.	IV. Blätter.	V. Blüthenstiel.
	1. In Wasser unlösliche Theile.				
Kalkerde	53,81	46,05	44,41	42,33	40,64
Talkerde	1,19	5,24	6,21	3,78	5,74
Phosphorsäure	4,23	20,62	30,33	32,36	42,73
Kohlensäure	40,01	25,30	16,91	14,45	7,77
Kieselerde	0,76	2,79	2,14	7,08	3,12
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

	I. Rinde.	II. Holz.	III. Blattstiel.	IV. Blätter.	V. Blüthenstiel.
	2. In Wasser auflösliche Theile.				
Chlorkalium	32,03	32,85	36,04	23,25	10,98
Kali	46,36	45,73	42,00	46,42	58,08
Phosphorsäure	—	—	—	—	7,44
Schwefelsäure	—	—	5,27	19,92	3,59
Kohlensäure	21,61	21,42	16,69	10,41	19,91
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

3. Verhältniss an löslichen und unlöslichen Theilen.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Unlösl. Theile	88,65	70,79	40,62	60,23	18,84
auflösl. -	11,35	29,21	59,38	39,77	81,16
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

	VI. Kelchtheile.	VII. Staubfäden.	VIII. Blumenblätter.	IX. Grüne Früchte.
	1. In Wasser unlösliche Theile.			
Kalkerde	34,84	38,85	38,44	37,62
Talkerde	16,68	8,72	10,82	8,96
Phosphorsäure	33,05	37,41	34,88	41,73
Kohlensäure	10,68	12,91	11,77	8,72
Kieselerde	4,75	2,11	4,09	2,97
	100,00	100,00	100,00	100,00.
	2. In Wasser auflösliche Theile.			
Chlorkalium	5,34	5,35	8,58	10,88
Kali	62,79	62,06	61,05	56,76
Phosphorsäure	5,39	6,82	5,02	10,64
Schwefelsäure	—	—	—	3,96
Kohlensäure	26,51	24,77	25,35	17,76
	100,00	100,00	100,00	100,00.
	3. Verhältniss zwischen den löslichen u. unlöslichen Theilen.			
Unlösl. Theile	27,30	27,83	27,80	22,23
auflösl. -	72,70	72,17	72,20	77,77
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die reifen Kastanienfrüchte.

	X. Kerne. 1.	X. Kerne. 2.	XI. Grüne Schale. 1.	XI. Grüne Schale. 2.	XII. Braune Schale.
	1. In Wasser unlösliche Theile.				
Kalkerde	44,57	44,40	44,16	45,14	43,38
Talkerde	2,30	1,59	5,90	3,77	6,23
Phosphorsäure	44,31	44,90	27,17	29,93	30,16
Kohlensäure	8,08	8,49	19,81	19,09	18,00
Kieselerde	0,74	0,62	2,96	2,07	2,23
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

	X. Kerne. 1.	X. Kerne. 2.	XI. Grüne Schale. 1.	XI. Grüne Schale. 2.	XII. Braune Schale.
2. In Wasser auflösliche Theile.					
Chlorkalium	4,40	25,16	18,06	2,68	13,10
Kali	61,55	47,61	55,61	65,94	54,70
Phosphorsäure	11,87	11,47	—	—	8,66
Schwefelsäure	1,74	1,32	0,89	1,48	4,27
Kohlensäure	20,44	14,44	25,44	29,90	19,27
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.
3. Verhältniss zwischen den unlöslichen u. auflöslichen Theilen.					
Unlösl. Theile	21,15	22,98	14,63	18,04	31,23
auflösl. -	78,85	77,12	85,87	81,96	68,77
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

(Der Schluss folgt.)

Zur chemischen Statik des menschlichen Körpers, v. Barral.

Barral hat durch directe Analysen der Nahrungsmittel und Excremente auszumitteln versucht, in welchem Verhältnisse der Menge und Zusammensetzung nach die durch Transpiration und die verschiedenen Excretionen ausgesonderten Materien des menschlichen Körpers zur Menge und zur Zusammensetzung der in den Körper gebrachten Nahrungsmittel stehen. Die Resultate, welche der Verf. gefunden hat, sind folgende:

1. Die Mengen des täglich durch den Athmungsprocess verbrannten Kohlenstoffs fanden sich in denselben Proportionen bei des Verf. Versuchen, wie sie von Andral und Gavarret angegeben wurden. Zu den Ursachen der Variationen aber, welche diese beiden Chemiker aufgestellt haben, ist noch eine neue hinzuzuzählen. Im Winter beträgt nämlich die Menge des verbrannten Kohlenstoffs allgemein ungefähr ein Fünftel mehr als im Sommer.

2. Die Quantität des in den Nahrungsmitteln enthaltenen und durch dieselben in den Körper gebrachten Stickstoffs ist grösser als die in den Ausleerungen wiederzufindende Menge Stickstoffs, so dass eine gewisse Menge Stickstoff durch Perspiration entweichen muss. Diese Menge kann sich auf ein Viertel, ein Drittel des eingeführten Stickstoffs belaufen, macht aber immer nur etwa ein Hundertstel der erzeugten Kohlensäure aus. Bei guter Ernährung verhält sich der Kohlenstoff zum Stickstoff ungefähr wie 100 : 8.

3. Indem Wasserstoff und Sauerstoff in den Nahrungsmitteln niemals genau in dem Verhältnisse wie im Wasser vorkommen, so kann man eine gewisse Menge Wasserstoff, um welche sich der Wasserstoff über jenes Verhältniss erhebt, als zum Theil durch den Sauerstoff der Respiration verbrannt betrachten. Der auf solche Weise verbrannte Wasserstoff ist im Mittel das Aequivalent des drit-

ten Theils des in Kohlensäure verwandelten Kohlenstoffs. Dieser Wasserstoff, der bei der Respiration verbrannt wird, ist indessen nicht der ganze Wasserstoff der Nahrungsmittel; die Ausleerungen sind an Wasserstoff reicher als die Nahrungsmittel und zwar in den Zahlenverhältnisse 8 : 5.

4. Der Sauerstoff, der nöthig ist, um den Kohlenstoff u. Wasserstoff bei der Respiration in Wasser und Kohlensäure zu verwandeln, steht zu dem verschluckten Nahrungsmittel (*Bol alimentaire*) in dem Verhältnisse von 1 : 3.

5. Das Wasser, sowohl das natürliche als das durch die Respiration und Verdauung gebildete, macht im Mittel 67 Hundertstel der verschluckten Nahrung nach Hinzurechnung des atmosphärischen Sauerstoffs, womit sie sich verbindet, aus.

Das Wasser der Perspiration ist im Allgemeinen ein wenig mehr als das der Ausleerung. Indessen wurde in einem Falle, bei einem Greise, die Menge des transspirirten Wassers nur zu ein Drittel von dem in dem Harne und den Excrementen gefundenen Wassergehalte gefunden.

6. In drei Versuchen fand man in den Nahrungsmitteln mehr Chlor als in den Ausleerungen. In zwei anderen Versuchen fand man einen sehr geringen Ueberschuss an Chlor in den Excrementen. Eine gewisse Menge Chlornatrium, die bisweilen bis zu ¼ der eingenommenen Menge beträgt, tritt nicht wieder mit den Ausleerungen aus, wie es schien trat diese Erscheinung namentlich unmittelbar nach dem Bade auf.

7. Der Verf. giebt für die chemische Statik des menschlichen Körpers die folgende Gleichung:

Eingetreten.		Ausgetreten.	
Nahrungsmittel:		Perspirationswasser	34,8
feste u. flüssige	74,4	Kohlensäure	30,2
Sauerstoff	25,6	Ausleerungen	34,5
		Andere Verluste	0,5
	100,0.		100,0.

Im Allgemeinen stehen die durch die Perspiration entfernten Mengen zu den ausgeleerten in dem Verhältnisse von 2 : 1. Nur eine Ausnahme fand sich von dieser Regel bei einem Greise, indem hier die ausgeleerten Mengen mehr betrugen als die perspirirten.

8. Zieht man von der ganzen Menge der täglich erzeugten Wärme die Wärme ab, welche durch Verdunstung des transspirirten Wassers, durch die erwärmt beim Athmen wieder austretende Luft, und durch die Ausleerungen verloren geht, so findet man, dass im Mittel die durch Ausstrahlen entweichende Wärme täglich 30000, stündlich 1250 im Sommer, und täglich 42000, oder stündlich 1750 im Winter beträgt. Man kann daher für die vom Körper entwickelte oder gewonnene und verlorene Wärme annehmen, dass 100 entwickelte Wärme in folgenden Proportionen austreten.

Verlorene Wärme des Körpers:

Durch Verdunsten des Wassers bei der Perspiration	24,1
Durch Erwärmen der ausgeathmeten Luft	7,3
Durch die verschluckte Nahrung	2,2
Durch die Ausleerungen	1,8
Durch Ausstrahlung und Contact	64,6
	100,0.

(*Compt. rend. T. XXVII. p.* 361—362.)

Ueber neutrales schwefelsaures Aethyloxyd, von C. M. Wetherill.

Das neutrale schwefelsaure Aethyloxyd war bisher noch unbekannt, man kannte nur das saure Salz der Schwefelsäure mit dem Aethyloxyde, die Weinschwefelsäure. Das neutrale Salz bildet sich indessen stets, wenn man wasserfreie Schwefelsäure mit wasserfreiem Aether oder auch mit wasserfreiem Alkohol zusammenbringt. Man kann es nach folgendem Verfahren darstellen: Ein Kolben, der den reinen Aether enthält, wird mit einer Kältemischung (Schnee und Kochsalz) umgeben, und in denselben mittels des rechwinkelig gebogenen Retortenhalses wasserfreie Schwefelsäure eingeleitet, sowie sie sich bei langsamem Erhitzen von Nordhäuser Vitriolöl entwickelt. Es ist hierbei nicht nöthig, den Hals der Retorte in die Flüssigkeit der Vorlage eintauchen zu lassen, da die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure vermöge ihrer bedeutenden Schwere niederfallen und sich allmälig mit dem Aether verbinden. Die Flüssigkeit in dem Kolben wird zuletzt syrupdick und alsdann mit ihrem gleichen Volumen Aether und der vierfachen Menge Wasser geschüttelt. Nachdem sich die Flüssigkeit in zwei Schichten geschieden hat, trennt man die obere, welche das neutrale schwefelsaure Aethyloxyd enthält, von der unteren Schicht, welche stark sauer ist und Schwefelsäure, schweflige Säure, Aethionsäure und Schwefelweinsäure enthält, wozu, im Falle die Temperatur nicht niedrig genug gehalten wurde, schwarze, kohlenähnliche Theile und Isäthionsäure und Methionsäure, kommen, herrührend von einer Zersetzung der Aethionsäure. Die ätherische Flüssigkeit wird nun zunächst zur Entfernung der schwefligen Säure mit Kalkmilch geschüttelt, wodurch zugleich ein Theil der färbenden Substanz entfernt wird, hierauf mit Wasser gewaschen, filtrirt und der Aether abdestillirt. In der Retorte bleibt dann eine ölige Flüssigkeit, welche eine Spur von Aether enthält und schwach sauer reagirt. Diese saure Reaction rührt von der Zersetzung eines kleinen Theils des schwefelsauren Aethyloxyds her, welche durch das von dem Aether aufgenommene Wasser beim Erwärmen verursacht wurde. Man bringt das Oel aus der Retorte in eine Schale und wäscht es mit einer geringen Menge von Wasser, dessen letzte Antheile man sorgfältig mit Streifen von Filtrirpapier entfernt, worauf die Schale

zum Trocknen über Schwefelsäure in den luftleeren Raum gebracht wird. Das erhaltene

neutrale schwefelsaure Aethyloxyd, $C_4 H_5 O, SO_3$, ist eine farblose, ölähnliche Flüssigkeit, von pfeffermünzähnlichem Geruche und scharfem, in der Kehle Brennen erregendem Geschmacke. Es macht auf Papier Fettflecken, die nach einiger Zeit verschwinden. Es lässt sich nur schwierig ohne Zersetzung, am besten noch in einem Kohlensäurestrome, destilliren. Bei einer Temperatur von 100° steigen Dämpfe in die Höhe, die sich zu kleinen Tropfen verdichten, die man mit unbewaffneten Augen sieht. Bei 110—120° gehen dieselben über, sobald aber die Hitze auf 130—140° steigt, wird die Flüssigkeit schwarz und zugleich tritt schweflige Säure und Alkohol auf, wozu bei stärkerem Erhitzen ölbildendes Gas kommt. Das Destillat ist vollkommen farblos, schwerer als Wasser, und verhält sich gegen Reactionspapiere neutral. Durch Chlor wird die Verbindung in der Kälte nicht zersetzt, wiewohl dieses Gas davon absorbirt wird. Schwefelwasserstoffgas hat in der Kälte keine Wirkung. Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium verwandelt es in Mercaptan und schwefelsaures Kali nach folgender Gleichung: $C_4 H_5 O, SO_3 + KS, HS = C_4 H_5 S, HS + KO SO_3$. Das neutrale schwefelsaure Aethyloxyd löst sich ferner in rauchender Salpetersäure, und wird durch Wasser wieder daraus gefällt. Neutralisirt man darauf fast vollständig mit Kalilauge, so bildet sich beim Erhitzen Salpeteräther ($C_4 H_5 O, NO_3$). Behandelt man die Substanz auf ähnliche Weise mit Salzsäure und Kali, so destillirt ein Oel über, das schwerer als Wasser ist und einen Geruch nach Aepfeln besitzt. Kalium greift es in der Kälte nicht an, beim Erwärmen wird es unter Feuererscheinung zersetzt, wobei unter anderen Producten Mercaptan auftritt. Bringt man das Oel mit Wasser zusammen, so verschwindet es in der Kälte nach Verlauf einiger Zeit, beim Erwärmen geschieht dieses sogleich, es bildet sich eine sehr saure Lösung.

Vom Wasser durch mehrtägiges Stehen über Schwefelsäure befreit, enthielt das zu folgender Analyse verwandte Oel noch eine Spur Säure. Die Resultate sind in Nachfolgendem mit der Zusammensetzung des ätherschwefelsauren Aetherols (schweren Weinöls), $C_8 H_9 O, 2 SO_3$, verglichen:

	Neutral schwefels. Aethyloxyd.					Schweres Weinöl.			
C	30,65	4	=	24	31,17	8	=	48	33,10
H	6,30	5	=	5	6,49	9	=	9	6,21
O	11,36	1	=	8	10,39	1	=	8	5,52
SO_3	51,69	1	=	40	51,95	2	=	80	55,17
	100,00			77	100,00			145	100,00.

Zersetzungsproducte des neutral schwefelsauren Aethyloxydes durch Wasser. Das neutral schwefelsaure Aethyloxyd mit Wasser zusammengebracht und erhitzt, verschwindet, man erhält eine sehr saure Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit enthält als Zersetzungsproducte der Verbindung: Schwefelweinsäure, Isäthionsäure, und als se-

cundäres Zersetzungsproduct eine geringe Menge Methionsäure. Die Zersetzungsproducte des schweren Weinöls mit Wasser (Schwefelweinsäure und leichtes Weinöl) sind also von vorigen verschieden. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI. S.* 117 — 125.)

Ueber die Zinnoberminen in Ober-Californien, von C. S. Lyman.

Die Mine von New-Almaden liegt nur wenige Meilen von der Küste, ungefähr in der Mitte zwischen San Francisco und Monterey, und auf einem der Rücken des Sierra Azul-Gebirges. Die Ausmündung der Grube liegt einige Yards unter der Spitze des höchsten Berges, in dem man Quecksilber gefunden hat, etwa 1200 Fuss über der Ebene und nicht viel höher über dem Ocean. Dieser Berg erstreckt sich in nordwestlicher Richtung, und nimmt in dieser Richtung an Höhe ab. An verschiedenen Puncten von wenigen Meilen Entfernung hat man Spuren von Quecksilbererzen gefunden und Gruben angelegt, welche sehr ergiebig zu werden versprechen. Das Erz findet sich zerstreut zwischen einem gelben ocherigen Muttergestein, welches ein 42 Fuss mächtiges Lager bildet, das nordwestlich unter einem Winkel von ungefähr 45° streicht. Man hat die reichsten Erze bis jetzt in den oberen Theilen, die ärmeren in den unteren des Lagers gefunden.

Diese Mine, die den Ureinwohnern des Landes seit undenklichen Zeiten als „Höhle von rother Erde" bekannt war, und aus welcher sie sich zum Bemalen ihrer Körper Farbe holten, wurde erst vor etwa vier Jahren als eine Quecksilbergrube erkannt, indem einige Mexicaner dieses Erz verschmolzen, um es auf Gold zu probiren. Vor etwa zwei Jahren fiel es in die Hände von Barron, Forbes et Comp., welche diese Gruben in Angriff nahmen und Bergleute mit den erforderlichen Geräthschaften dahin sandten. Das Schiff fiel aber in die Hände der nordamerikanischen Truppen und wurde confiscirt. Forbes ging hierauf mit einigen Bergleuten und Geräthschaften, so gut man sich in Mexico damit versehen konnte, dahin, um die Beschaffenheit der Grube zu prüfen. Der grösste Uebelstand war, dass man keine geeigneten Apparate bekommen konnte, man behalf sich mit vier Potaschenkesseln, die man in einen Ofen einsetzte und mit aufgemauerten Condensatoren versah. Zu der Zeit, wo der Verf. die Grube besuchte, bestand die Beschickung der Oefen darin, dass diese Kessel Morgens jeder mit 400 Pfund Erz, mittlerer Qualität, in apfelgrosse Stücke zerschlagen, angefüllt wurden, worauf man die Deckel auflutirte und nun bis zur Nachtzeit feuerte. Am andern Morgen öffnete man die Condensatoren, man fand darin gewöhnlich 2—300 Pfd. Quecksilber für jeden Kessel, wiewohl bei der Rohheit der Gewinnung eine bedeutende Menge des Metalls verloren ging. Später hat Forbes das Erz mit Zuschlag von gebranntem Kalk, übrigens in demselben Apparate, beschicken lassen, und einen viel grösseren Ertrag

erhalten. Im Laufe von zwei Monaten wurden zwischen 15,000 und 20,000 Pfd. Quecksilber gewonnen, während das Erz nur durch sechs Bergleute gefördert und überhaupt nur die Hände von circa 20 Leuten bei der ganzen Arbeit thätig gewesen waren. Man wird demnach schon mit diesem rohen Apparate in einem Jahre einen Nettogewinn von 100,000 Dollars, und bei besserer Einrichtung leicht von einer Million Dollars haben können. Man hat das Lager erst einige hundert Fuss tief verfolgt, und immer reichere Erze gefunden.

Ausserdem hat man an ungefähr 15 anderen, einige Meilen im Umkreise entfernten Orten auch Erz gefunden, doch sind diese Spuren noch nicht weit genug verfolgt, um darüber weitere Auskunft geben zu können. Auch sind hier einige Silbererze gefunden. (*Chem. Gaz.* 1848. *p.* 403—405.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Darstellung und Anwendung des Goldes im schwammigen Zustande, von C. T. Jackson. Der Verf. bedient sich des im Folgenden beschriebenen Verfahrens, sowohl zur Gewinnung des Goldes aus Legirungen als aus Erzen, und hält dasselbe in dieser Beziehung für wohlfeiler als irgend eine andere Methode. Es stützt sich auf die bekannte Reducirbarkeit der Goldsalze mittels Oxalsäure, und liefert, in der angegebenen Weise ausgeführt, einen Goldschwamm.

Nachdem man Gold und Silber durch Behandeln mit Salpetersalzsäure auf die gewöhnliche Weise von einander getrennt hat, wird die Goldlösung, die auch noch Kupfer enthalten mag, eingedampft, bis der Ueberschuss an Salpetersäure entfernt ist. Man setzt nun etwas Oxalsäure und dann so viel kohlensaures Kali dazu, als nöthig ist, um beinahe alles Gold als Goldoxydkali aufzulösen. Hierauf fügt man noch eine grosse Menge Oxalsäure, so dass sie bedeutend überschüssig wird, dazu, und bringt das Ganze rasch zum Sieden. Das Gold fällt sogleich als schön gelber Goldschwamm nieder, während das Kupfer in Auflösung bleibt.

Dieser Goldschwamm wird nun mit heissem Wasser ausgewaschen und auf Filtrirpapier getrocknet. Man kann ihn hierauf in Rollen, Stäben oder Blättchen durch mässiges Drücken vereinigen. Das Gold zieht sich schon unter mässigem Drucke in eine feste, nach dem Poliren stark glänzende Masse zusammen. Der Verf. hat ihn mit Vortheil angewandt, um hohle Zähne damit auszufüllen und empfiehlt diesen Goldschwamm als Loth, z. B. für Platin, und zur Bereitung des Goldamalgams. (*Sillim. americ. Journ.* 2. *Ser. Vol. VI. p.* 187—188.)

Pharmacie.

Ueber verschiedene wurmtreibende Pflanzen, v. Schimper.

In Abyssinien braucht man verschiedene Pflanzen gegen den Bandwurm, woran in diesem Lande viele Menschen leiden. Die am häufigsten dagegen im Gebrauche stehenden Mittel sind:

1) Die Blüthen der *Brayera anthelmintica* Kunth, eine Spiraceae, welche den Namen Cosso oder Habbé führt. 2) Die Zwiebeln von *Oxalis anthelmintica* Al. Br., unter dem Namen Habbé

tschakko. 3) Die Blätter von *Jasminum floribundum*, unter dem Namen Habbé zellim. 4) Blätter, Blüthe und Frucht von *Celosia adoensis*. HOCHSTETTER, eine Amarantacee, die den Namen Bolbida führt. 5) Von *Punica granatum*, welche den Namen Roman führt, die Wurzelrinde. 6) Die Rinde einer noch unbestimmten Leguminose: Musenna. 7) Die Frucht der Saoria, einer Myrsinee, *Moesa picta*. 8) Die Frucht der Augoga, einer noch unbestimmten Pflanze. 9) Die Wurzel der Ogkert, *Silene macrosolen* Koch, einer Caryophyllee. Der Cosso ist im Handel sehr wohlfeil zu haben. Er besteht in den traubenförmigen Inflorescenzen der weiblichen Pflanze. Die Pflanze ist nämlich ein Baum getrennten Geschlechts mit dickem Stamme und oft von 20 Meter Höhe, der sich auf Bergen, welche 2—3000 Meter über das Meeresniveau steigen, findet, woselbst die Temperatur zwischen 2—25° R. schwankt, meist trifft man ihn an der Nord- und Westseite an. Der Baum bedarf daher keiner hohen Temperatur und würde in europäischen Orangerien leicht zu ziehen sein. Die Beblätterung bildet eine sehr schöne Krone, die Inflorescenz ist hängend und immer von Bienen umschwärmt, die Rinde löst sich, wie bei der Platane, vom Stamme ab. Das Holz ist sehr nutzbar.

Man unterscheidet zwei Arten Cosso: 1) den rothen, bestehend in den weiblichen Inflorescenzen, und 2) den Cosso-esels, d. i. die männlichen Blüthenstände. Im Handel kommen stets beide mit einander gemischt vor. Man nimmt im Allgemeinen an, dass der Cosso seine Wirksamkeit nach dreijährigem Aufbewahren verliere. Die Dosis besteht in 15 Grm. des Pulvers, das in ein Liter Wasser vertheilt wird. Dieses Arzneimittel erregt hinten im Munde die Empfindung des Zusammenziehens, welche man auch im Rectum empfindet. Dieser Uebelstand wird durch erweichende Getränke aufgehoben.

Der Cosso wirkt sehr schnell, und hat die Eigenschaft, die Kräfte bald wieder herzustellen, welche die vom Bandwurme erzeugten Schmerzen geschwächt haben. Er vertreibt den Bandwurm nicht immer ganz vollständig. Vielleicht wirkt aber der Cosso bei Europäern mehr als bei den Eingebornen Abyssiniens. Er erregt grossen Durst, den die Abyssinier durch enorme Quantitäten Biers und Hydromel löschen, wenn sie dieses Mittel eingenommen haben.

Die Zwiebeln des Habbé tschakko werden zerrieben und mit reinem Wasser oder Honigwasser Morgens nüchtern eingenommen. Erst einige Tage nachher wird der Bandwurm dadurch ausgetrieben. Wirksamer wird das Mittel, wenn man es vorher mit Bier gähren lässt, von solchem Getränk nimmt man jeden Morgen einen halben Liter.

Die Blätter des Habbé zellim sind drastisch. Man mischt sie zu Bier, der Trank wirkt berauschend und dadurch schmerzstillend.

Die Blüthen und Blätter der Bolbida werden gepulvert und mit Wasser genommen, sie wirken gelinde purgirend und werden sehr viel gebraucht.

Der Roman wird seltener gebraucht, sein Gebrauch ist durch die Seltenheit der Pflanze selbst beschränkt.

Die Musenna findet man im südlichen und westlichen Abyssinien. Die gepulverte Rinde wird mit Honig und Oel gemischt eingenommen. Dieses Mittel wirkt nicht abführend, es tödtet den Bandwurm, der vor seinem Absterben entweder von selbst mit ausgeleert oder durch ein Abführungsmittel ausgetrieben wird.

Die Saoria ist ein Kraut, das in einer Höhe von 2—3000 Meter über dem Meere wächst. Man mischt die zerstossenen reifen Früchte mit Wasser und nimmt sie in solcher Form ein. Dieses ist unter allen bisher erwähnten Mitteln das am wenigsten unangenehme. Es wirkt abführend und treibt den Bandwurm vollkommen aus. Dieses Mittel stört den übrigen Gesundheitszustand durchaus nicht, und wird von Schimper den europäischen Aerzten ganz besonders empfohlen.

Ueber Augoga und Ogkert konnte Schimper keine Auskunft weiter erhalten, letzteres Mittel scheint die Wurzel einer Silene zu sein.

Schimper glaubt, dass die schlecht und geschmacklos zubereitete Nahrung der Abyssinier die Ursache der so weit ausgedehnten Verbreitung des Leidens am Bandwurm in Abyssinien sei. Die Eingebornen nähren sich nämlich von rohem Fleisch und einem sehr schwer verdaulichen Brote aus Mais, Sorgho, Erbsen, Bohnen, seltner aus Getreide bereitet. Die reichen Mahomedaner und die Europäer, die in Abyssinien leben, sind nämlich sehr selten von diesem Uebel befallen; ersteren verbietet der Koran, rohes Fleisch zu essen. Unter den Naturmenschen Abyssiniens ist der Bandwurm dagegen so verbreitet, dass sie fast stets nach ein paar Monaten ein wurmtreibendes Mittel nehmen müssen. (*Journ. de Pharm.* 3. *Sér. T. XIV. p.* 120—121.)

Kleine Mittheilungen.

Bemerkungen über *Emplastrum adhaesivum*, von C. Busse. Der Verf., Apotheker zu Dohna, veranlasst durch die schon oft und noch kürzlich wiederholten Klagen über die Vorschriften zur Bereitung des Heftpflasters, veröffentlicht folgende Vorschrift, wonach derselbe bereits seit mehr als zwanzig Jahren ein Heftpflaster bereitete, das den Aerzten vollkommen genügte. Man schmilzt danach 4¼ Pfund *Empl. lith. simpl.* mit 1 Pfd. *Resin. pini* (*Resin. pini anglica depurata* der Drogueriehandlungen) zusammen. Dieses Verhältniss hat der Verf. durch vielfache Versuche, wobei die relativen Quantitäten verschiedentlich abgeändert wurden, ausgemittelt. Ein grösserer Zusatz des an und für sich spröden Harzes macht das Pflaster weicher. Der Verf. ist wie Bley der Ansicht, dass der Grund hiervon darin liegt, dass die Säuren des Harzes einen Theil der fetten Säuren aus dem Bleipflaster frei machen. (*Arch. d. Pharm.* 2. *R. Bd. LVI. S.* 169 171.)

Verschiedenes über Kartoffelkrankheit. Nach Payen verbreiten sich die Sporen der *Botrytis infestans* durch die Luft und impfen sich den Kartoffelknollen ein, die sie krankhaft umbilden. Nach Gaudichaud können Mucedineen auf keine Weise lebende Organismen afficiren, diese Gebilde sind immer nur secundärer Natur. Giron de Buzareingues findet die Ursache der Kartoffelkrankheit nur in Temperaturverhältnissen. (*Bot. Zeit. Septbr.* 1848. *Nro.* 37. *p.* 661.)

ANZEIGER.

Die Gebühren für die Zeile oder deren Raum sind 2 Ngr. — Alle angezeigten Bücher sind durch Leopold Voss in Leipzig zu beziehen.

Im Laufe des Jahres 1848 sind folgende Fortsetzungen botanischer Werke im Verlage von Fr. Hofmeister Separat-Conto in Leipzig erschienen.

(Durch alle Buchhandlungen zu beziehen.)

Reichenbach, Ludwig. *Icones florae germanicae. T. X. Liliaceae. T. XI. Coniferae, Santalaceae, Thymeleae et Amentaceae.*

Auch mit deutschem Texte unter dem Titel:

Deutschlands Flora in naturgetreuen charakteristischen Abbildungen (auf Kupfertafeln) aller Arten in natürlicher Grösse. Obengenannte Familien sind in den Decaden 96—110 enthalten, jede Decade kostet: Ausgabe in 4°-color. à 1⅓ Thlr., schwarz à ⅚ Thlr. Wohlfeile Ausg. auf dünnem Papier in 8°. à 16 Sgr.

Das Werk bietet Abbildungen der gesammten Flora Mitteleuropas in strenger systematischer Folge und Vollständigkeit, sämmtlich nach der Natur gezeichnet. XII. Band, die Orchideen Europas, bearbeitet von Gustav Reichenbach, dem Sohne, enthaltend, ist unter der Presse.

Walpers, *Annales botanices systematicae. Tom. I. Fasc. I. Ranunculaceae, Celastrineae.* 1⅓ Thlr.

Ist eine Fortsetzung des Repertorium bot. syst. in 6 Bänden (1845—1848), insofern es die Beschreibungen aller in den letzten zwei Jahren entdeckten Pflanzen enthält. Es reicht somit über die letzterschienenen Bände des „Prodromus" von De Candolle hinaus.

Herbarium Natanum. Fasc. 6. 7. — Jeder Fascikel enthält 40 gut aufgetrocknete vollständige Pflanzen, die in Rumelien, Bosnien u. Bythynien, zum grossen Theil an dem Balkan und dem Olymp bei Brussa gesammelt, und mit richtigen Bestimmungen auf gedruckten Etiketten versehen sind. Preis jedes Fascikels 2⅔ Thlr.

Auch von den früheren 5 Fascikeln mit zusammen 200, zur Hälfte Pflanzen des dalmatinischen Littorale, zur anderen Constantinopolitanischen, ist noch ein kleiner Vorrath vorhanden.

Durch Kauf ist in denselben Verlag übergegangen:

Hayne, Darstellung u. Beschreibung d. Arzneigewächse. 13 Bände. Von der auszugsweisen Bearbeitung des rühmlich bekannten Werks durch Brandt u. Ratzeburg (4 Bde. m. 220 col. Kupfert. in gr. IV. zusammen 9 Thlr.), enthaltend alle in der neuen preuss. Pharmakopöe vorkommenden officinellen Pflanzen, wird nächstens in einem 5. Bande der Schluss von anderer Hand geliefert werden.

Dr. Mohr's Commentar zur preuss. Pharmakopöe betreffend.

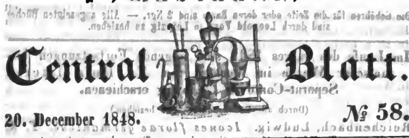
Durch ein Versehen sind in der 4. Lief. mehrere Artikel des Urtextes übersprungen. Die hierher gehörigen Cartons, durch welche der erste Band erst als geschlossen anzusehen ist, werden der 5. Lief. beigefügt werden.

Braunschweig, den 20. Nov. 1848. **Fried. Vieweg & Sohn.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld in Leipzig.

Pharmaceutisches

Central Blatt.



20. December 1848. № 58.

Redaction: Dr. W. Knop.

Chemie.

Vergleichende Untersuchung der Mineralkörper in verschiedenen Theilen der Rosskastanie, von Dr. E. Wolff.

(Schluss.)

Durch Vergleichung der in den Tabellen der vorigen No. enthaltenen Zahlen gelangt der Verf. hinsichtlich der Aschenbestandtheile der Rosskastanien zu folgenden Schlüssen:

1. Es bestätigt sich die schon bekannte Thatsache, dass in den Bäumen der kohlensaure Kalk in der Rinde und dem Holze vorherrscht, in den grünen jungen Schössen geringer wird und in den Früchten fast verschwindet. In den letzteren findet man dagegen mehr kohlens. Kali als in Rinde und Holz. Die Phosphorsäure häuft sich in den Blüthenstielen und namentlich den Fruchtkernen an, in den Blättern herrschen Schwefelsäure und Kieselsäure vor.

2. Die Sauerstoffmengen der in den verschiedenen Pflanzentheilen gefundenen, an Kohlensäure gebundenen Basen geben, unmittelbar aus den Resultaten der Analysen berechnet, in keiner Weise eine Uebereinstimmung; dagegen findet man sehr einfache Beziehungen unter den Werthen der Sauerstoffmengen, wenn man alle übrigen Verbindungen und Bestandtheile, ausser den kohlensauren Salzen, von den verschiedenen Aschen in Abzug bringt, die an Kohlensäure gebundenen Basen für sich auf 100 Th. berechnet und dann das denselben entsprechende Sauerstoffverhältniss berücksichtigt. Es wird

dann dieser Werth bei der Asche der Rinde fast ganz genau = 27 (oder nachdem die gleich unten angeführte Reduction vorgenommen worden ist = 24), in dem Holze und den Blättern = 24, in den Blattstielen und der braunen Schale der reifen Früchte = 21 und in allen übrigen hier untersuchten Pflanzentheilen = 18, also entsprechend der einfachen arithmetischen Progression = 9 : 8 : 7 : 6.

3. Wie schon oben besonders hervorgehoben wurde, müssen die in Wasser löslichen und unlöslichen Bestandtheile der Asche für sich bestimmt und auf 100 Th. berechnet werden, wenn verschiedene Analysen mit einander vergleichbar und namentlich die Veränderungen der Aschenbestandtheile bei ihrem Uebergange von einem Organe in das andere deutlich erkennbar werden sollen. Geschieht dieses nicht, so kann man kaum nur im Allgemeinen durch Vergleichung die Unterschiede unter den Bestandtheilen in den Aschen verschiedener Pflanzentheile angeben. So würde man z. B. aus den obigen Analysen bei dieser Art von Berechnung finden, dass der Phosphorsäuregehalt in den Blättern des Kastanienbaumes vor allen anderen Theilen dieser Pflanze der bedeutendste wäre, eine Erscheinung, die bei der procentischen Berechnung der löslichen und unlöslichen Theile für sich aufhört räthselhaft zu sein, indem man dann bemerkt, dass der Phosphorsäuregehalt in den Früchten vor demjenigen in den Blättern bedeutend vorherrscht, weil bei den erstern die Menge der in Wasser auflöslichen Theile, in deren Zusammensetzung die Phosphorsäure ebenfalls eingeht, die der unlöslichen Theile bedeutend überwiegt, während in den Blättern gerade das Umgekehrte der Fall ist.

4. In allen Theilen der Pflanze ist das Verhältniss der Mengen in Wasser löslicher Bestandtheile zu den Mengen der unlöslichen sehr einfach; in dem zwischen Holz und Rinde circulirenden Safte ist dieses Verhältniss = 4 : 6, in dem jungen neugebildeten Holze = 3 : 7, in den Blattstielen = 6 : 4, in den Blättern wiederum = 4 : 6, in den Blüthenstielen = 2 : 9, in den Kelchtheilen, Staubfäden und Blumenblättern = 3 : 8, in den unreifen jungen Früchten und den inneren Kernen der reifen Früchte = 2 : 7, in der äusseren grünen Schale = 2 : 9.

5. Man findet die Asche der Rinde mit der des Holzes völlig übereinstimmend, wenn man von den in Wasser unlöslichen Theilen der ersteren 80 p. c. kohlensauren Kalk abzieht, und die übrigen Mengen wiederum auf 100 Th. berechnet. Es ergiebt sich daraus, dass die Rinde bei ihrer Bildung zunächst nur den kohlensauren Kalk aus dem Pflanzensafte absorbirt, und die reine Asche der jungen Rinde einzig und allein aus dieser Verbindung besteht; von der so reducirten ganzen Rindenasche bleiben 30 p. c. übrig, welche man als aufgelöst ansehen muss in dem Safte, welcher die Zellen der jungen Rinde und des Bastes durchdringt, und zwischen der Rinde und dem Holze aufsteigt, und in welchem das Verhältniss der in Wasser unlöslichen zu den auflöslichen Theilen = 4 : 6 ist, während es in dem jungen Holze selbst = 3 : 7 gefunden wurde.

woraus hervorgeht, dass auf der einen Seite bei der Bildung des Holzes das relative Verhältniss der in Wasser auflöslichen Theile der Asche vermehrt wird, indem von dem Holze eine grössere Quantität von unlöslichen als von auflöslichen Stoffen gebunden wird, während auf der anderen Seite bei der Bildung der Rinde die Menge des kohlensauren Kalkes in dem Pflanzensafte vermindert und dadurch die relative Quantität des phosphorsauren Kalkes vergrössert wird, wie dieses in der That in den oberen Theilen der Pflanze geschieht.

6. Indem der Pflanzensaft aus dem jungen Holze in die neuen grünen Schösslinge übergeht, theilen sich die Mineralbestandtheile auf eine einfache Weise. Verfolgt man den Uebertritt in die Blattstiele, so findet man aus den Analysen der Aschen, dass die in Wasser unlöslichen Theile der Holzasche von den in der Blattstielasche vorhandenen einfach durch eine um 30 p. c. grössere Menge an kohlensaurem Kalke verschieden sind; die unlöslichen Theile der Holzasche, nach Abzug von 30 Theilen kohlensauren Kalkes auf 100 Th. berechnet, geben ganz genau die durch directe Analyse gefundene Zusammensetzung der betreffenden Theile in der Blattstielasche. Die unlöslichen Theile der Asche der jungen Blätter sind von denjenigen der Blattstielasche nur dadurch verschieden, dass von der letzteren eine bestimmte Quantität, nämlich 10 p. c., kohlensaurer Kalk in Abzug gebracht werden muss, um die Uebereinstimmung vollkommen zu machen. Man findet ferner, dass sich die Kieselsäure aus dem Safte des Holzes oder Splintes durch die Blattstiele nach den Blättern hinzieht, während die Menge dieser Substanz in den Blüthenstielen, Blüthen- und Fruchttheilen merklich geringer wird.

Ebenso leicht kann man die in Wasser auflöslichen Theile der Blätter- und Blattstielasche aus den in der Holzasche enthaltenen ableiten; denn indem man zu den letzteren 15 p. c. Chlorkalium und 15 p. c. schwefelsaures Kali hinzufügt, erhält man die procentische Zusammensetzung der in Wasser auflöslichen Theile der Blattstielasche, und, zu den letzteren wiederum 60 p. c. schwefelsaures Kali hinzuaddirt, genau die entsprechenden Bestandtheile in der Blätterasche. Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten der Schwefelsäure, deren Menge unter den in Wasser löslichen Theilen 20 p. c. und unter denen der ganzen Asche 8 p. c. ausmacht, in den übrigen Theilen sehr gering ist und in Holz und Rinde ganz fehlte. Es geht nämlich hieraus deutlich hervor, dass die ganze Menge des schwefelsauren Kali's, das seit dem Herbste aus dem Boden durch die Wurzeln der Pflanze aufgenommen und in die verschiedenen Theile der Pflanze übergeführt wurde, im Frühjahre, nachdem die Blätter und Blüthen so eben sich entfaltet hatten, bereits in die obersten grünen Theile des Baumes übergegangen war und dort ganz besonders in den Blättern sich angesammelt hatte.

7. Ebenso einfach, wie vorhin bei Blattstiel und Holz, zeigt sich der Unterschied in den Stoffen, die der Pflanzensaft aus dem Holze in die Blüthenstiele überführt. Die in Wasser unlöslichen Theile der Asche werden in beiden Pflanzentheilen wiederum übereinstimmend,

wenn man aus der Asche des Holzes 50 p. c. kohlensauren Kalk, der durch Bildung der Rinde dem Pflanzensafte entzogen wird, in Abzug bringt und die übrig bleibenden 50 p. c. auf 100 Th. berechnet; die in Wasser auflöslichen werden ebenso durch Abzug der 15 p. c. Chlorkalium, welche bei der Blattstielasche hinzugefügt werden mussten, sowie durch Hinzufügung von 25 p. c. phosphorsauren Kali und 15 p. c. schwefelsauren Kali's mit den in der Holzasche gefundenen völlig gleich. In den Blüthenstielen erscheint die Phosphorsäure zuerst an Kali gebunden unter den löslichen Bestandtheilen, während sie in der Asche des Holzes, der Rinde, der Blattstiele und Blätter einzig und allein an Kalk gebunden angetroffen wurde, so dass im Wasserauszuge dieser letzteren Aschen keine Spur davon gefunden werden konnte. Dieses phosphorsaure Kali kann jedoch nicht als solches schon fertig gebildet von den Wurzeln der Pflanze aufgenommen und in die Blüthentheile übergegangen sein, sondern es muss bei dem Uebergange des Pflanzensaftes aus dem Holze in diese Theile eine gegenseitige Umsetzung des phosphorsauren Kalkes und kohlensauren Kali's stattgefunden haben, und zwar in der Art, dass etwa 12 p. c. phosphorsaurer Kalk mit der entsprechenden Quantität des kohlensauren Kali's sich zersetzen; der dadurch gebildete kohlensaure Kalk scheint nicht, wie der schon vorhandene, von der jungen Rinde absorbirt zu werden, sondern sofort und vollständig in die Früchte überzugehen, wo er zur Zeit der Reife sich einzig und allein in der äusseren grünen Schale angesammelt hat. Gleichzeitig mit dieser Umsetzung werden von der Rinde ungefähr 30 p. c. der ganzen Asche an kohlensaurem Kalke absorbirt; man muss daher im Ganzen 40 p. c. abziehen, wofür eine gleiche Quantität kohlensauren Kali's, welches bei dem Uebergange des Pflanzensaftes in die Blattstiele und Blätter frei zu werden scheint, in die Constitution der Asche der Blüthen- und Fruchttheile wiederum eingeht.

Die Blüthentheile, wie die Kelchtheile, Staubfäden und Blumenblätter zeigen im Ganzen nur geringe Abweichungen von der Zusammensetzung der Blüthenstiele, nur dass die Talkerde in denselben die Kalkerde zum Theil vertritt und die phosphorsauren Verbindungen im Ganzen ein wenig an Menge abgenommen haben; jedoch steht hinsichtlich der letzteren Theile die Asche der Staubfäden, welche von den Blüthentheilen die grösste Quantität an Phosphorsäure zeigt, in einem fast ganz genauen Einklange mit den Blüthenstielen. Der einzige wesentliche Unterschied besteht darin, dass die Quantität der in Wasser auflöslichen Theile gegen die der in Wasser unlöslichen Substanzen abgenommen hat, und dass diese Pflanzentheile darin der Zusammensetzung der Blattstiele und Blätter sich nähern.

8) Die Asche der jungen grünen Früchte enthält an in Wasser löslichen und unlöslichen Bestandtheilen dieselben wie die der Blüthenstiele, nur ist die Menge des phosphorsauren Kali's etwas grösser, was sich leicht aus dem geringen Gehalte der Blüthentheile und dem Verschwinden jenes Salzes aus den Blüthenstielen bei deren

Uebergang in Holz und Rinde und dem Fortschreiten der Fruchtbildung erklärt.

9. Wenn man aus den Zahlen, welche die Mengen der einzelnen Aschenbestandtheile der inneren Kerne und der grünen Schale der reifen Früchte ausdrücken, die mittleren Werthe berechnet, so findet man eine vollkommene Uebereinstimmung zwischen diesen Werthen und der Asche der Blüthenstiele, wenn man zu den in Wasser unlöslichen Theilen der letzteren 20 p. c. kohlensauren Kalk und zu den auflöslichen Stoffen 20 p. c. kohlensaures Kali hinzufügt. Was nun endlich die Vertheilung der angeführten Substanzen in dem eigentlichen Kerne der Frucht und in der äusseren grünen Schale betrifft, so tritt für die in Wasser unlöslichen Theile das einfache Verhältniss ein, dass die 20 p. c. kohlensauren Kalkes, welche den Bestandtheilen des Blüthenstieles hinzugefügt werden mussten, um die mittlere Zusammensetzung der Asche der Frucht zu erhalten, einzig und allein der äusseren grünen Schale zu Gute kommen, während keine Spur davon in die wirkliche Kernsubstanz der Frucht übergeht. Ganz dasselbe ist auch bei den in Wasser auflöslichen Theilen mit den angeführten 20 p. c. an kohlensaurem Kali der Fall, wofür jedoch die ganze Menge des phosphorsauren Kali's aus den Blüthenstielen einzig und allein in die Kernsubstanz sich hineinzieht und keine Spur davon in der äusseren Schale der Kastanienfrüchte zurückbleibt.

10. Das schwefelsaure Kali sammelt sich vor allen übrigen Mineralstoffen in den äussersten Theilen der Pflanze, namentlich in den Blättern an. Dieses ist bereits im Frühjahre, zur Zeit der Blüthe, vollständig geschehen, denn zu dieser Zeit enthält der Saft des Holzes und der Rinde keine Spur mehr von Schwefelsäure, und nach dieser Zeit mag er dieses Salz nur in geringem Maasse noch ferner den Blättern, Blüthen- und Fruchttheilen zuführen. Ausser dieser Veränderung, welche mit der Entwickelung der Blätter und Blüthen in dem Safte des Holzes u. der Rinde vor sich gegangen zu sein scheint, ist es nicht nothwendig, irgend eine Verschiedenheit in der Zusammensetzung des Holzsaftes zu anderen Jahreszeiten anzunehmen, da die übrigen Erscheinungen auch ohnedies ungezwungen erklärt werden können.

11. Für die Ansicht, dass Schwefel und Phosphor, wenigstens theilweise, in der Pflanze im unoxydirten Zustande enthalten seien, sprechen des Verf. Versuche nicht sehr; die Menge des in der Blätterasche des Kastanienbaumes gefundenen schwefels. Kali's ist für eine solche Voraussetzung zu gross, u. die hier gefundene Quantität der Phosphorsäure, wenn man die ganze Asche zusammen betrachtet, ist sogar grösser als in irgend einem anderen Theile dieser Pflanze; dazu ist die ganze Menge dieser Säure hier an Kalk, nicht an Kali, wie es in den Blüthen- und Fruchttheilen zum Theil der Fall war, gebunden. In den Blüthen- und Fruchttheilen nämlich ist sowohl phosphorsaurer Kalk als auch phosphorsaures Kali vorhanden; wenn man z. B. vermuthen wollte, dass das phosphorsaure Kali, welches

diesen Theilen der Pflanze eigenthümlich ist, zu dem Vorhandensein der proteinartigen Substanzen in den Früchten in einer directen Beziehung stehe, und dass der in dieser Verbindung enthaltene Phosphor im lebenden Zustande der Pflanze als solcher nicht oxydirt zugegen sei, so kann man nicht wohl einsehen, warum die Phosphorsäure, welche sich bei dem Verbrennung der vegetabilischen Substanz gebildet hätte, nicht eben so gut mit dem Kalke, welcher gleichfalls, wenn auch nur in geringer Menge, an Kohlensäure gebunden neben dem phosphorsauren Kalke in allen Aschen noch vorhanden ist, als mit dem Kali in Verbindung getreten wäre. Was aber ganz besonders gegen die obige Ansicht spricht, ist, dass schon in den Blüthenstielen zur Zeit der Blüthe eine ziemlich bedeutende Quantität dieser Verbindung vorhanden war, und dass also demzufolge auch schon in den Blüthenstielen die Menge jener Proteinverbindungen unverhältnissmässig gross gewesen sein müsste; denn nehmen wir z. B. in einem mässig entwickelten Blüthenstiele 1,000 Grm. an trockner wasserfreier Substanz an, so sind zufolge der obigen Untersuchungen in demselben 11,36 p. c. Asche und 0,686 p. c. an Kali gebundene Phosphorsäure enthalten, woraus der Phosphorgehalt berechnet 0,307 p. c. beträgt; da nun, nach MULDER, in dem Albumin, Fibrin u. s. w. ungefähr 0,33 p. c. Phosphor enthalten sind, so müsste also beinahe die ganze Menge der trocknen vegetabilischen Substanz in den Blüthenstielen aus solchen Proteinverbindungen bestehen; die in den Blüthenstielen vorhandene Schwefelsäure würde eher jener Annahme entsprechen, da der Schwefelgehalt, auf gleiche Weise berechnet, in der trocknen Substanz nur 0,132 p. c. betragen würde.

Aus der Untersuchung zweier verschiedener Kastanienfrüchte, die eine von mehr üppiger Vegetation, hatte sich für letztere ein grösserer Gehalt an vegetabilischer Substanz mit geringerem absoluten Aschengehalte, und also auch an phosphorsaurem Kali ergeben. Diese Thatsache lässt sich nun gleichfalls nicht wohl aus obiger Ansicht erklären. Uebrigens bezweifelt der Verf. nicht, dass diese an Kali gebundene Phosphorsäuremenge in irgend einer indirecten Beziehung mit der Entwickelung der vegetabilischen Substanz in den Blüthen- und Fruchttheilen stehe, da aus den hier mitgetheilten Beobachtungen mit Entschiedenheit hervorgeht, dass die angeführte Verbindung in keinem anderen Theile der Pflanze auch nur in der geringsten Spur vorkommt, eine Frage, die sich nur durch gleichzeitige qualitative und quantitative Bestimmung der organischen und unorganischen Substanzen hätte beantworten lassen.

12. Es zeigt sich bei Vergleichung der Aschen von den einzelnen Theilen des Rosskastanienbaumes, namentlich bei denen der Früchte von verschiedenen Standorten, dass eine gegenseitige Vertretung der Basen, wenn sie überhaupt bemerkbar ist, nur innerhalb sehr enger Gränzen und nur für Kalk und Talkerde stattfindet, dass aber niemals diese Erden durch Kali vertreten wurden. Von den fixen Alkalien ist das Kali hier in allen Theilen der Pflanze einzig und allein vorhanden und kaum eine Spur von Natron irgendwo

nachzuweisen gewesen, obgleich der Natur der Localitäten nach, von welchen diese Pflanzentheile herrührten, eine bedeutende Menge von Chlornatrium und selbst wohl von kohlensaurem Natron in den Boden vorhanden sein musste, und also den Wurzeln der Pflanze dargeboten werden konnte.

13. Eine sehr auffallende Erscheinung bemerkt man noch bei Vergleichung der Früchte von den beiden verschiedenen Standorten. Sie unterscheiden sich in ihren Aschenbestandtheilen fast nur dadurch, dass bei der einen Frucht fast die ganze Quantität des in der Asche vorhandenen Chlorkaliums einzig dem eigentlichen Kerne angehört, während bei der Frucht von der anderen Localität gerade das umgekehrte Verhalten sich zeigt und die ganze Menge derselben Substanz in der grünen Schale der reifen Frucht angetroffen wurde.

14. Die Menge der Mineralbestandtheile in den oberen grünen Schösslingen nimmt, verglichen mit denen des Holzes, sehr bedeutend zu. Werden diese Mengen als Aschenprocente der bei etwas mehr als 100° Temperatur getrockneten vegetabilischen Substanzen so mit einander verglichen, dass man die in dem Safte zwischen Holz und Rinde aus den Resultaten der Analyse der letzteren gefundenen 2,27 p. c. als Einheit setzt, indem die Bestandtheile dieses Saftes gerade unmittelbar in die grünen Triebe sich ergiessen, so erhält man für die einzelnen Pflanzentheile des auf einer und derselben Localität gewachsenen Kastanienbaumes die folgenden einfachen Zahlen: für das Holz ½, die Rinde 2½, die Blattstiele 6, die Blätter 4, die Blüthenstiele 5, die Blüthentheile 3, die jungen grünen Früchte 2, die inneren Kerne der reifen Früchte 1½ und die äusseren Schalen derselben 3½. Nimmt man jedoch auf den Wassergehalt der lebenden vegetabilischen Substanz Rücksicht und berechnet den Gehalt der mineralischen Bestandtheile nicht auf 100 Theile der trocknen Substanz, sondern auf 100 Theile des mit derselben im lebenden Zustande verbundenen Vegetationswassers, so werden diese Zahlen kleiner und die Abweichungen unbedeutender, indem die oberen grünen Theile der Pflanze immer weit reicher an Vegetationswasser sind, als die verholzten Theile.

15. Hinsichtlich der Aschenprocente in den Früchten von verschiedenen Standorten verhält es sich so, dass die relativen Mengen der Asche in den verschiedenen Theilen der Früchte, bei der einen wie der anderen zu einer Reihe zusammengestellt, in denselben Verhältnissen standen, wiewohl als Ursache der Verminderung der Aschenmenge in der einen, auf günstigerem Boden gewachsenen Frucht, die Mengen an Vegetationswasser und organischer Substanz zugenommen hatten. Die eine Frucht war, wie eingangs angegeben, von einem steinigen Porphyrterrain, das aber reich war an allen zur Pflanzenernährung dienenden auflöslichen Mineralkörpern, die andere von einem feuchten Wiesenwaldgrunde; auf dem letzteren waren die ganzen Bäume und so auch die Früchte besonders stark und üppig entwickelt und von gesundem Aussehen, auf dem ersteren dagegen die Früchte wie die Bäume weit kleiner und die Stacheln an der grünen

Schale weit fester und zäher. Man fand nun, dass der Aschengehalt bei der einen Frucht in dem inneren Kerne = 3,36, in der äusseren grünen Schale = 7,29, und in der braunen Schale der Kerne = 2,20 p. c. betrug, während derselbe bei der anderen Frucht in denselben Theilen = 2,26; 4,53 u. 1,70 p. c. ausmachte. In diesen beiden Zahlenreihen stellen die einzelnen Glieder fast in gleichen Proportionen zu einander. (*Journ. f. prakt. Chem. Bd.* 44. *S.* 385—488.)

Ueber einige Chromverbindungen, von M. Traube.

Röthliches unlösliches schwefelsaures Chromoxyd. Schrötter's unlösliches rothes schwefelsaures Chromoxyd, für welches dieser Chemiker die Formel Cr_2O_3, $3 SO_3$ aufstellte, ist nach Traube ein saures Salz von der Zusammensetzung $2 (Cr_2O_3, 3 SO_3) + HO, SO_3$. Dieses Salz entsteht wahrscheinlich beim Erhitzen aller Chromoxydsalze mit concentrirter Schwefelsäure, und der Verf. hat es bereits durch Behandlung von Chromoxydhydrat, Chromalaun u. chromsaurem Kali mit allen den von Schrötter angegebenen Eigenschaften erhalten.

Es ist im Tageslichte grauröthlich, im Kerzenlichte grün, und bildet bald ein körniges, bald ein so feines Pulver, dass es mit dem Waschwasser sehr leicht durch das Filter läuft und kaum ausgewaschen werden kann. In diesem feinzertheilten Zustande bleibt es oft sehr lange in reinem Wasser suspendirt, fällt jedoch sehr bald zu Boden, wenn man dem Wasser verschiedene Salze, z. B. Salmiak, schwefelsaures Kali, lösliches schwefelsaures Chromoxyd u. s. w. zusetzt. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, geht jedoch bei längerem Kochen oder durch längeres Stehen mit Wasser, zum Theil in eine lösliche Modification über. In Ammoniak, Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser und Schwefelsäure ist es unlöslich. Durch Kochen mit Kalilauge wird es zersetzt. Schon durch kaum sichtbares Glühen verliert es einen Theil der Säure; beim stärkeren Glühen über der Spirituslampe hinterlässt es Chromoxyd.

Bei den in nachstehenden Zahlen angegebenen Resultaten der Analyse von Salz, das aus Chromoxydhydrat dargestellt war, ist der Wassergehalt zu gross gefunden, was in einem eigenthümlichen Verhalten des unlöslichen schwefelsauren Chromoxyds zum Wasser begründet liegt. Wenn nämlich das feuchte Salz getrocknet wurde, so ging es in äusserst geringer Menge und unter chemischer Bindung von etwas Wasser in die lösliche Modification über. Dieses Wasser entwich nun bei 140° nicht mehr. Dass in der That eine solche theilweise Umwandlung vor sich gegangen war, konnte man daran erkennen, dass das getrocknete Salz an kaltes Wasser etwas lösliches schwefelsaures Chromoxyd abgab, während es vor dem Trocknen so ausgewaschen war, dass in dem Waschwasser Chlorbarium nicht die geringste Trübung mehr hervorbrachte. Immer fand man bei dem

aus Chromoxydhydrat dargestellten Salze noch etwas Kali in dem Rückstande. Der Berechnung ist das neue Atomgewicht des Chroms nach Berlin zu Grunde gelegt.

Cr_2O_3	34,13	2	34,62
SO_3	62,90	7	63,33
HO	3,18	1	2,03
KO	0,12	—	

Beim Erwärmen von zweifach-chromsaurem Kali mit sehr überschüssiger concentrirter Schwefelsäure auf 160—180° entwickelt sich Sauerstoff. Nach Beendigung der Sauerstoffentwickelung erstarrt die ganze Masse zu einem Brei, bestehend aus einer grünen Lauge und einem grünen darin unlöslichen Körper. Wandte man eine höhere Temperatur an, so erschien z. B. bei 240° statt des grünen unlöslichen Körpers ein graurötblicher Niederschlag. Diese je nach der Temperatur verschieden zusammengesetzten unlöslichen Körper enthalten im Allgemeinen immer Schwefelsäure, Chromoxyd, Kali u. Wasser, aber um so weniger Kali, je näher bei ihrer Darstellung die Temperatur der Schwefelsäure dem Siedepuncte war. Das Product, das am meisten Kali enthält, ist nach der Formel: $2(Cr_2O_3, 3SO_3) + HO, SO_3 + 2(KO, SO_3)$, oder vielleicht nach der Formel: $[2(Cr_2O_3, 3SO_3) + KO, SO_3] + KO, HO, 2SO_3$ zusammengesetzt. Die weniger kalihaltigen Producte sind als Gemenge dieses Körpers mit dem unlöslichen röthlichen schwefelsauren Chromoxyd anzusehen, und in der That kann man dieses letztere als Endproduct der Einwirkung der Schwefelsäure auf jene unlöslichen Körper oder auch auf zweifach-chromsaures Kali erhalten, wenn man irgend eins jener kalihaltigen Producte mit Schwefelsäure in einer Platinschale einige Zeit kocht, oder direct zweifach-chromsaures Kali in kleinen Portionen in kochende Schwefelsäure einträgt. Diese Darstellung ist indessen ziemlich beschwerlich, weil die Schwefelsäure sehr stark stösst. Gleichwohl muss einige Zeit gekocht werden, ehe man ein genügend reines Präparat erhält, und auch bei sehr sorgfältiger Darstellung gelang es nicht, den Kaligehalt völlig zu beseitigen.

Ganz dieselben Producte hat der Verf. bei Behandlung der Lösung von Chromalaun mit concentrirter Schwefelsäure erhalten. Einer Angabe von Hertwig widerstreitend, entstand hierbei kein wasserfreier Chromalaun.

Einwirkung des Wasserstoffs auf das unlösliche schwefelsaure Chromoxyd. Der Verf. hat eine gewogene Menge des röthlichen schwefelsauren Chromoxyds in einem Wasserstoffstrome geglüht. Es entwichen Wasser, Schwefel, schweflige Säure, zuletzt Schwefelwasserstoff, während das Salz in eine schwarze, schwefelhaltige Substanz überging, in der man bei genauerer Beobachtung einzelne grüne Puncte von Chromoxyd wahrnahm. Weil dieses Pulver so pyrophorisch war, dass es bei Zutritt der Luft zum Theil zu Chromoxyd verbrannte, so wurde nach beendeter Operation die Kugelröhre unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln rasch mit 2 gut

schliessenden, lufttrocknen, vorher gewogenen Korken verschlossen, und so auf die Wage gebracht. Der Verlust betrug nie mehr als 64,65 p. c. Zuletzt verband man zur Bestimmung des Schwefelgehaltes des Körpers die Kugelröhre mit einem Chlorentwickelungsapparate, und liess das Chlor bei Rothglühhitze einwirken. Es sublimirte Chromchlorid in den oberen Theil der Kugel, und wurde auf diese Weise von dem präexistirenden Chromoxyde getrennt. Den Chlorschwefel fing man in einem Gefässe auf, das mit schwefelsäurefreier, mit Chlor gesättigter Kalilauge halb gefüllt war. Der Chlorschwefel verwandelte sich in kurzer Zeit völlig in Schwefelsäure. Nach Uebersättigung der Flüssigkeit mit Salzsäure und Erwärmen bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs fällte man die Schwefelsäure mit Chlorbarium.

Nach einer auf diese Weise dreimal wiederholten Behandlung und Ausführung der Analysen der erhaltenen Producte hat es sich herausgestellt, dass das Product keine constante Zusammensetzung hat. Nach zwei Analysen würde der durch Glühen in Wasserstoff erhaltene schwefelhaltige Körper ein Gemenge von 1 At. Chromsulfür (CrS) und 1 At. Chromoxyd $CrS + Cr_2O_3 = Cr_3SO_3$ sein. In der dritten Analyse fand sich das Aequivalenten-Verhältniss des Chroms, Schwefels und Sauerstoffs, wie 4,472 : 1 : 5,178. Nimmt man hier 1 Atom Chromsulfür (CrS) an, so verhält sich das übrig bleibende Chrom zum Sauerstoff wie 2 : 3. Es geht also auch aus dieser Analyse hervor, dass man es mit einem Gemenge von Chromsulfür mit Chromoxyd zu thun hatte. Eine niedere Schwefelungsstufe als CrS ist in dem Körper, der beim Glühen des unlöslichen schwefelsauren Chromoxyds in Wasserstoff erhalten wurde, durchaus nicht vorhanden.

Nach dem Verf. existiren die von E. Kopp beschriebenen Verbindungen des Schwefels mit Chrom von der Zusammensetzung Cr_4S_3 und Cr_3S nicht.

Schwefelwasserstoff und unlösliches schwefelsaures Chromoxyd. Wird das unlösliche röthliche schwefelsaure Chromoxyd in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas geglüht, so bildet sich unter Entwickelung von Schwefel, schwefliger Säure und Wasser ein schwarzes Pulver, das beim Erhitzen in Sauerstoff unter Feuererscheinung zu Chromoxyd verbrennt. Dieses ist, wie folgende Analyse zeigt, das Schwefelchrom Cr_2S_3:

Cr	52,53	2	52,26
S	47,47	3	47,74.

Verhalten der trocknen Chromsäure zu schwefligsaurem Gase. In gut ausgetrockneter schwefliger Säure veränderte sich die Chromsäure bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100° C. nicht. Bei 180° wurde die Chromsäure äusserst langsam verändert, indem die Krystalle nach und nach in einen schwarzen, glanzlosen Körper verwandelt wurden. Beim Uebergiessen des Inhalts der Kugelröhre, worin die Operation vorgenommen war, mit Wasser, fand sich der grösste Theil der Chromsäure noch unzersetzt. Ein gerin-

ger Theil hatte sich in einen schwarzen Körper verwandelt. Seinen Eigenschaften nach verhielt er sich ganz, wie das weiter unten näher beschriebene chromsaure Chromoxyd, das bei der Zersetzung der Chromsäure durch erhöhte Temperatur entsteht. Bei dieser Reduction wird wesentlich weiter nichts als wasserfreie Schwefelsäure gebildet.

Verhalten der Chromsäure in höherer Temperatur. Die Chromsäure schmilzt gegen 180—190°, und bleibt bei 250° noch unzersetzt. Bei noch höherer Temperatur zersetzt sie sich in Sauerstoff und einen schwarzen Rückstand von

neutralem chromsaurem Chromoxyd, $Cr_2\ O_3$, $3\ Cr\ O_3$. Dieser an und für sich unlösliche Körper geht bei längerer Berührung, oder beim Kochen mit Wasser, in eine lösliche Modification desselben Salzes über, in ersterem Falle dem Wasser eine gelbliche, in letzterem eine tief dunkelbraune Farbe ertheilend. Salzsäure löst ihn beim Erwärmen unter Entwickelung von Chlor zu Chromchlorid; Salpetersäure löst ihn nur sehr langsam. Von verdünnter Schwefelsäure wird er langsam in lösliches schwefelsaures Chromoxyd und Chromsäure, von concentrirter Schwefelsäure dagegen bei gelindem Erwärmen leicht in Chromsäure und unlösliches schwefelsaures Chromoxyd verwandelt. Durch Kali wird er leicht, schwer durch Ammoniak zerlegt. Letzteres scheint überhaupt nur durch seinen Wassergehalt einzuwirken.

Product der Reduction der Chromsäure durch Weingeist. Wenn man eine verdünnte wässerige Lösung von Chromsäure mit einem Ueberschuss von Alkohol versetzt und erwärmt, so setzt sich sehr bald ein Theil des Productes als Niederschlag ab, der nach dem Auskochen mit Wasser und Schütteln mit absolutem Alkohol zu einer spröden Masse eintrocknet, welche gepulvert graubraun aussieht. Diese Substanz ist das von RAMMELSBERG durch Vermischen der Lösungen von neutr. chromsaurem Kali und Chromalaun dargestellte und analysirte chromsaure Chromoxyd von der Zusammensetzung: $3\ Cr_2\ O_3$, $2\ Cr\ O_3$, wie die nachstehende Analyse der bei 200° getrockneten Substanz zeigt:

Cr	63,86	63,79	8	63,65
O	36,14	36,21	15	36,35
	100,00	100,00		100,00.

Geglühtes Chromoxyd löst sich nicht in erhitzter Schwefelsäure, es entsteht zwar eine grüne Flüssigkeit, worin indessen nur Chromoxyd vertheilt ist.

Eisenoxyd und Thonerde lieferten keine Verbindungen, welche dem unlöslichen schwefelsauren Chromoxyd gleichartig wären. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI. S.* 87—112.)

Notiz über eine neue Base im Opium, von G. MERCK.

Dr. G. MERCK beschreibt eine neue Base, welche er in Rückständen von fabrikmässig dargestellten Morphiumpräparaten entdeckt

und mit dem Namen Papaverin belegt hat. Vorläufig theilt derselbe nur die Zusammensetzung und Einiges über die Eigenschaften, wodurch sich diese Base von den übrigen im Opium bekannten Alkaloiden unterscheidet, mit.

Das Papaverin, $C_{40} H_{21} N O_8$, bildet mit Salzsäure ein Salz von der Zusammensetzung $C_{40} H_{21} NO_8$, Cl H und dieses mit Platinchlorid ein Doppelsalz, $C_{40} H_{21} NO_8$, Cl H, Pt Cl_2. Es krystallisirt aus Weingeist in verworren zusammengehäuften, spiessigen, weissen Krystallen, aus Aether in etwas grösseren Spiessen. Es ist in kaltem Weingeist schwer, leichter in kochendem löslich. Auch in Aether ist es in der Kälte nur wenig löslich. In Wasser ist es unlöslich. Die Lösungen bläuen geröthetes Lackmuspapier kaum. Uebergiesst man die Krystalle mit concentrirter Schwefelsäure, so färben sie sich blau.

Die Salze des Papaverins sind grösstentheils in Wasser schwer löslich, das salzsaure zeichnet sich durch seine leichte Krystallisirbarkeit aus. Dieses Salz krystallisirt in geraden rhombischen Prismen mit Kanten von 80 und 100°. Es zeigt eigenthümliche Krystallisationserscheinungen. Wenn man nämlich bei seiner Darstellung die Base in weniger verdünnter Salzsäure löst und dann mehr Säure hinzufügt, so scheidet sich Anfangs ein weisser Niederschlag ab, der sich zu Tropfen sammelt und eine unlösliche ölartige Schicht auf dem Boden des Gefässes bildet. Bei ruhigem Stehen bilden sich theilweise in der ölartigen, theilweise in der darüber stehenden wässrigen Flüssigkeit Krystalle, welche sich längere Zeit hindurch vermehren, bis die ölartige Flüssigkeit, ihrer ganzen Masse nach, sich in ein Haufwerk von wohlausgebildeten, mehrere Linien grossen Krystallen verwandelt hat. Gelinde Wärme befördert die Krystallisation. Die ölartige Flüssigkeit löst sich beim Kochen auf und scheidet sich meistens beim Erkalten wieder aus. Löst man die durch Waschen mit Wasser von anhängender Säure befreiten Krystalle in kochendem Wasser auf, so bleibt die Lösung nach dem Erkalten hell und erst nach mehrtägigem, ruhigem Stehen scheiden sich grosse Krystalle aus. Setzt man hingegen zu der erkalteten Lösung etwas Salzsäure, so wird das Salz in der oben beschriebenen Form wieder ausgeschieden. Die Krystalle des salzsauren Salzes sind in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich und ohne Reaction auf Lackmus.

Mit Schwefelsäure und Salzsäure erhielt man nicht so gross krystallisirende Salze, es zeigten sich dabei ähnliche Erscheinungen, wie sie bei dem vorigen Salze beschrieben sind. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI. S.* 125—128.)

Analyse des Glinkits, von W. v. Beck.

Romanowsky hat ein von Barbott de Marny unweit des Baschkirischen Dorfes Itkul gefundenes Mineral, welches er vor dem Löthrohre geprüft hat, mit den Namen Glinkit belegt. Es bildet kleine

Adern im Talk, der seinerseits Chlorit durchsetzt. Es ist noch nicht krystallisirt gefunden worden. Farbe schmutzig olivengrün, von verschiedener Intensität, mit den lichteren Farbe mehr durchsichtig, mit den dunkleren undurchsichtig. Glasglanz — Seidenglanz. Härte der des Feldspaths gleich. Spec. Gew. bei 14,5° C. = 3,479. Sehr spröde. Bruch: flachmuschlig. Pulver: weiss. Durch Säuren aufschliessbar, wobei ein Theil der Kieselsäure in Form feiner Blättchen zurückbleibt, ein anderer Kieselgallerte bildet. Vor dem Löthrohre unschmelzbar, wird durch Glühen rostfarben. Analyse:

	I.	II.	Mittel.	Sauerstoff.
SiO_3	38,817	39,60	39,208	20,36
Mg O	43,778	44,35	44,064	17,05
Fe O	17,141	17,75	17,445	3,79
	99,736	101,70	100,717.	

Hiernach ist der Glinkit eine Art Olivin, denn diese Zahlen führen zu der Formel $3\,RO + SiO_3$, wo in diesem Falle $RO = MgO$, FeO ist. Die Zusammensetzung ist dieselbe, welche KLAPPROTH bei der Analyse eines orientalischen Chrysoliths fand (SiO_3 39,00, MgO 43,50, FeO 19,00). Auch im Aeusseren hat der Glinkit mit dem Olivin viel Aehnlichkeit, so dass sein Vorkommen in Talkadern, welche Chlorit durchsetzen, die Aufmerksamkeit verdient. (*Verhandl. d. kaiserl. russ. mineralogischen Gesellschaft zu St. Petersburg.* 1847. S. 244—249.)

Kleine Mittheilungen.

Untersuchung von Gelenkconcretionen, von THORNTON J. HERAPATH. Die Steine, deren Zusammensetzung in Folgendem angegeben ist, waren etwa drei Jahre vor der Zeit, wo sie analysirt wurden, aus den Fingergelenken eines sechzigjährigen Mannes ausgelöst, der durch eine sehr bedeutende Ablagerung derselben den Gebrauch der Hände fast völlig verloren hatte. Diese Steine waren von verschiedener Grösse und Gestalt, zum Theil von der Grösse einer Erbse, fast kugelig, andere waren fast einen Zoll lang, gegen einen halben Zoll dick und von mehr oder weniger regelmässiger Eiform. Sie waren leicht zerbrechlich und konnten mit einem Messer leicht zerschnitten werden. Man bemerkte nichts von den concentrischen Schichtungen, welche sich bei Harnsteinen so oft finden. Uebrigens waren sie nicht völlig homogen, man konnte unter schwacher Vergrösserung krystallinische härtere Partikeln darin unterscheiden. Die Analyse dieser Massen ergab, ausser Spuren von Chlornatrium, phosphors. Natron, Extractivstoff, Eiweiss und phosphors. Eisenoxyd:

Fett	1,230
Harns. Natron u. Kali	43,973
Harnsaurer Kalk	14,769
Phosphorsaurer Kalk	34,141
Wasser und Verlust	5,994
	100,107.

(Chem. Gaz. 1848. p. 383—386.)

Vorkommen des Tellurs in Virginien, v. C. T. Jackson. Der Verf. hat Proben von gediegenem Gold, wovon man kürzlich eine Ader bei Whitehall in der Nähe von Fredericksburg in Virginien aufgenommen hat, von Blättertellur begleitet gefunden. Von diesem Erze soll man nicht unbedeutende Mengen an dem angegebenen Orte gefunden haben. (*Sillim. americ. Journ.* 2. *Ser. Vol. VII. p.* 183.)

Ueber die muthmaassliche Silberscheidung der Alten, von Landerer. Nach Untersuchungen, welche Landerer (zu Athen) angestellt hat, bestehen die zu Laurium sich noch in Menge findenden Schlacken, welche Ueberreste vom Hüttenbetriebe der Alten sind, aus Thonerdesilicaten, Eisensulfuret und Eisenoxyd, nebst Spuren von Silber. Man hat zu Laurium bedeutende, mit Bleioxyd imprägnirte Stücke von einem Ofen gefunden, und Landerer schliesst aus diesen Thatsachen, dass die Alten das silberhaltige Bleierz des Laurion-Gebirges ausgesaigert und des Schwefelmetall mit Eisen verschmolzen und dann auf Treibheerden abgetrieben haben. (*Arch. d. Pharm.* 2. *R. Bd. LIV. S.* 59.)

Pharmacie.

Verdrängungsapparat zum Extrahiren von Vegetabilien bei höherer Temperatur, nach H. Cassebaum.

Als Gefäss, worin Vegetabilien bei höherer Temperatur mit Weingeist ausgezogen werden sollen, dient ein Stichheber von verzinntem Eisenblech, der oben eine ziemlich weite Oeffnung hat, damit das auszuziehende Material leicht hinein und später wieder herausgebracht werden kann. Man umgiebt diesen Stichheber mit einem zur Dampfheitzung geeigneten Mantel, der nach Schliessung eines unten befindlichen Abflussrohrs, durch eine oben befindliche Oeffnung etwa zur Hälfte mit Wasser zu füllen, und mittels durchbohrter Korke und Hülfe einer zweischenklig gebogenen Glasröhre mit einer zur Hälfte mit Wasser gefüllten kupfernen Destillirblase in Verbindung zu setzen ist.

Die obere Oeffnung des Stichhebers, wodurch die Substanzen eingeführt werden, wird mit einem Deckel verschlossen, der eine ¾ Zoll weite Oeffnung hat, in welcher mittels eines durchbohrten Korkes ein heberförmiges Glasrohr angebracht werden muss, welches mit einem Liebig'schen Kühlapparate in Verbindung zu setzen ist. Auf diese Weise wird der verdampfende Alkohol wieder gewonnen. Der Schenkel des Glasrohrs, welcher in den Mantel zur Dampfheitzung eingesenkt wird, muss bis fast auf den Boden desselben reichen.

Vor dem Füllen des Apparats verstopft man die Spitze des Stichhebers mit etwas Baumwolle; zum Auffangen der Tincturen senkt man die Spitze in eine untergesetzte weitmündige Flasche.

Nachdem der Apparat gefüllt und Alles dampfdicht vorgerichtet ist, bringt man das Wasser in der Blase zum Kochen, bis auch das Wasser, welches den Stichheber umschliesst, zum Kochen gekommen

ist. Dann feuert man mässig, und es ist leicht, den Inhalt des Apparats, wenn er einmal die Temperatur erreicht hat, welche man bezweckt, einige Stunden auf diesem Puncte zu erhalten, während welcher Zeit ein höchst gesättigter Auszug abtröpfelt. Der Rückstand in dem Apparate muss zuletzt noch mit etwas Spiritus nachgewaschen werden.

Der Verf. hat diesen Apparat zuerst mit sehr günstigem Erfolge angewandt, um das Myrosin des schwarzen Senfs zur Darstellung des myronsauren Kali's, durch Alkohol bei höherer Temperatur zu coaguliren; ferner, um das Sulfosinapisin des weissen Senfs mittels Alkohols darzustellen. Später hat der Verf. denselben auch zur Bereitung der Tincturen mit gutem Erfolge benutzt, es konnten damit innerhalb einiger Stunden mehrere Pfunde einer höchst gesättigten Tinctur dargestellt werden.

Eine jede kleine Destillirblase, deren Oeffnung man mit einem blechernen tubulirten Deckel verschliesst, kann als Dampfkessel für diesen Apparat dienen. (*Arch. d. Pharm.* 2. *R. Bd. LIV. S.* 299—301.)

Ueber Surrogate für Chinin.

J. Spatzier erinnert in einer kurzen Notiz (Arch. d. Pharm. 2. R. Bd. LVI. S. 166) an die Wirksamkeit der *Variolaria amara* Ach., einer an Buchen überall gemeinen Flechte, die an ihrem bitteren Geschmacke und dem krustenartigen, mit Haufen von einem weissen Pulver bedeckten Thallus kenntlich ist. Warburg's Fiebertinctur ist nach dem Verf. ein Auszug aus dieser Flechte. Schon Alms hat den Bitterstoff, das Pikrolichenin, daraus dargestellt, und die Flechte, wie auch später Th. Fr. L. Nees von Esenbeck, als ein Fiebermittel empfohlen.

Da man bei der grossen Uebereinstimmung, welche die bis jetzt über Flechten ausgeführten Untersuchungen unter den besonderen in diesen Pflanzen enthaltenen Stoffen nachgewiesen haben, vermuthen kann, dass das Pikrolichenin eine schwache Säure ist, die sehr wahrscheinlich von der Cetrarsäure und Stiktinsäure nicht sehr entfernt steht, so darf man auch vielleicht nochmals auf diese beiden letzteren bitteren Stoffe, und namentlich auf deren sehr bitter schmeckende Salze aufmerksam machen. Die geringe Wirksamkeit, welche die Stammpflanzen, ihre Decocte etc. in dieser Hinsicht haben mögen, würde bei der äusserst kleinen Menge, in welcher jene Säuren in diesen Arzneiformen enthalten, und namentlich bei der Art und Weise, wie sie darin von anderen Bestandtheilen der Flechten eingehüllt sind, der Ansicht, dass sie in reinem, oder wenigstens concentrirtem Zustande dennoch sehr wirksam sein können, nicht widersprechen.

Für solchen Gebrauch als Arzneimittel würde es indessen wohl nicht nothwendig sein, diese Stoffe völlig rein zu verwenden. Die

Cetrarsäure würde hinreichend rein erhalten werden, wenn das Decoct von der isländischen Flechte, das durch Kochen von wasserhaltigem Weingeist mit einer sehr geringen Menge von kohlensaurem Kali in einer Destillirblase erhalten wird, mit Säuren gefällt und der erhaltene Niederschlag mit etwas Aether ausgezogen und dadurch von Fett, Lichesterinsäure und Flechtengrün befreit wird. Dasselbe liesse sich auf die in der *Sticta pulmonacea* enthaltene bittere Säure anwenden. Jedenfalls wäre eine Nutzanwendung der Flechten, die sich so häufig finden, sehr willkommen; die Methoden der Darstellung jener Stoffe können gegenwärtig leicht so weit verbessert werden, dass sie sich für praktische Zwecke eignen.

Namentlich zeichnen sich die Salze jener beiden Säuren durch ihren bitteren Geschmack aus. Diese Salze sind allerdings sehr leicht zersetzbar und können an und für sich nicht vorräthig für einen Arzneigebrauch gehalten werden. Für Versuche mit Salzen wäre demnach wohl mehr zu empfehlen, die trockne Säure erst beim Einnehmen mit den Basen, vorzugsweise mit solchen, womit sie nicht so leicht zersetzbare Salze bilden, Erden und alkalische Erden, zu mischen. K.

Kleine Mittheilungen.

Ueber Surrogate für China. Ein Artikel im *Journ. de Chem. méd.* sagt: „In seinem Vaterlande gilt der Prophet nichts." So wird in Europa die Chinarinde als Fiebermittel gebraucht, während man in Amerika, dem Vaterlande der China, daför andere Arzneimittel hat. In den nördlichen vereinigten Staaten braucht man gegen Fieber die gewürzhafte Rinde vom Stamme und von den Wurzeln des Tulpenbaums, *Liriodendron tulipifera*, der gegenwärtig in vielen Gegenden Europas acclimatisirt ist, und die Rinde der *Swietenia febrifuga* des nördlichen Amerikas. In verschiedenen Gegenden von Mexiko braucht man *Indigofera anil*, *I. tinctoria* u. *I. argentea*. In Peru endlich brauchen die Aerzte meist die Angusturarinde. (*Cusparia angustura febrifuga*). (*Journ. de Chim. méd.* 3. *Ser. T. IV. p.* 471.)

Zweifach-kohlensaures Natron gegen Cholera, nach Dannec. Nach einer vom Verf. gegebenen Notiz wurde ein in Persien seit mehreren Jahren lebender Franzose, der von der Cholera sehr schwer befallen war, durch zweifach-kohlensaures Natron in Dosen von 2–3 Grm. mit Wasser genommen, gerettet. Bei Beförderung der Erwärmung durch Frictionen stillte dieses Mittel das Erbrechen sehr bald. (*Compt. rend. T. XXVII. p.* 345.)

Ueber Conservation der Pflaster, von Taull. Nach Erfahrungen von Taull in Kijew schützt das Ausrollen der Pflaster, welche vegetabilische Pulver enthalten, mit Oel statt mit Wasser nur dann vor Schimmel, wenn man dazu Leinöl verwendet, das man vor dem Gebrauche etwa eine Viertelstunde lang über gelindem Feuer sieden liess. (*Arch. d. Pharm.* 2. *R. Bd. LVI. S.* 213.)

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Hirschfeld in Leipzig.

Pharmaceutisches Central-Blatt.

27. December 1848. №. 59.

Redaction: Dr. W. Knop.

Chemie.

Ueber das Vorkommen des vanadinsauren Kupfers bei Friedrichsrode, von H. Credner, und über das Mangankupfererz ebend., von Dems. u. von Rammelsberg.

H. Credner in Gotha hat von dem Fundorte des Volborthits bei Friedrichsrode, im thüringer Walde, ein derbes, regellos gestaltetes Mineral, das von einer schwachen Kruste Psilomelans umgeben war, erhalten. Es bestand seiner ganzen Masse nach aus vanadinsauren Verbindungen. Der Kern des Stückes war eine höchst feinkörnige, fast dichte, graue Masse, aus der sich kleine Partien eines gelblichgrauen, blättrigförmigen, dem Volborthit ganz ähnlichen Minerals ausgeschieden hatten. Bei der Untersuchung wurde I. das zeissiggrüne Mineral aus der Mitte und II. die graue und lichtzeissiggrüne Abänderung vom Rande des Stückes für sich untersucht.

I. Ein krystallinisch kleinblättriges, nach einer Richtung sehr vollkommen spaltbares Mineral, von zeissiggrüner Farbe, in Strich und Pulver grünlichgelb, mit einem Stich ins Graue; auf den Spaltungsflächen schwach perlmutterglänzend, übrigens nur schimmernd; undurchsichtig, nur in dünnen Lamellen schwach durchscheinend; von geringer Härte. Spec. Gewicht = 3,495. Ist etwas von der dichten grauen Masse beigemengt, so steigt das spec. Gewicht. Im Glaskölbchen geglüht, verliert es Wasser und wird schwarz. Vor

dem Löthrohre verhält es sich ganz wie Volborthit. Auf der Kohle schmilzt es zu einer schwarzen glänzenden Perle, welche sich bei längerem Blasen auf der Kohle zu einem schwarzgrauen, metallisch-glänzenden Ueberzuge ausbreitet und ein Korn von metallischem Kupfer umgiebt.

Mit Borax und Phosphorsalz erhält man in der äusseren Flamme ein grünes, ins Gelbliche stechendes Glas, in der inneren wird dasselbe tief smaragdgrün und dann emailartig kupferroth. Nach länger fortgesetztem Blasen bleibt die Perle grün, selbst nach Zusatz von Zinn. Mit Soda auf Kohle behandelt, scheidet sich ein Kupferkorn aus.

II. Ein dichtes, bis krystallinisch feinkörniges, grünlichgraues Mineral, mit einem Stich ins Bräunliche, im Strich und Pulver bräunlichgelb, ins Grünliche stechend. Undurchsichtig, schimmernd, dem wachsartigen Glanz sich nähernd. Bruch uneben ins Splittrige; spröde. Härte = $3\frac{1}{2}$ (zwischen Kalkspath und Flussspath). Spec. Gewicht = 3,860, durch Beimengung des grünen Minerals an Gewicht abnehmend. Vor dem Löthrohre verhält es sich ganz wie das vorige.

Die Analysen beider Mineralsubstanzen haben ergeben:

	I. Das grüne Mineral.		II. Das graue und hellgrüne Mineral.			
			a. graues M.		b. hellgrünes M.	
		Sauerst.		Sauerst.		Sauerst.
Kupferoxyd	44,15	8,91	38,27	7,72	38,90	7,85
Kalkerde	12,28	3,45	16,65	4,68	17,40	4,89
Talkerde	0,50	0,19	0,92	0,36	0,87	0,37
Manganoxydul	0,40	0,09	0,52	0,12	0,53	0,12
Vanadinsäure	36,58	9,49	39,02	10,13	36,91	9,58
Wasser	4,62	4,62	5,05	4,49	4,62	4,10
Rückstand	0,10	—	0,76	—	0,77	—
Verlust	1,37	—	—	—	—	—
	100,00		101,18		100,00.	

Bei allen diesen Analysen verhalten sich die Sauerstoffmengen der Basen, der Säuren und des Wassers fast genau wie 4 : 3 : 1, wonach das Mineral der Formel $4\ RO + Va\ O_3 + HO$ angehört. In dem grünen Minerale I. ist Kupferoxyd, in den Mineralen II. a. b. Kalk vorherrschend.

Dem grünen Minerale kommt die Formel: $5\ (4\ CuO + Va\ O_3) + 2\ (4\ CaO + Va\ O_3) + 7\ HO$, dem grauen und hellgrünen die Formel: $3\ (4\ CuO + Va\ O_3) + 2\ (4\ CaO + Va\ O_3) + 5\ HO$ nach den oben angeführten Resultaten der Analysen zu.

Der Verf. hat ferner das bei Friedrichsrode vorkommende eigenthümliche Mangankupfererz, dessen Untersuchung ihm schon bei einer früheren Analyse 43,85 Kupferoxyd und 55,73 Manganoxydoxydul gegeben hatte, nochmals analysirt. Dieses Mineral ist krystallinisch blättrig, eisenschwarz ins Stahlgraue, metallisch glänzend, undurchsichtig. Nach einer Richtung hin sehr vollständig spaltbar, weniger deutlich nach zwei anderen schiefwinklig sich schneidenden Richtun-

gen. Bei drei Bestimmungen wurde das spec. Gewicht zu 5,015, zu 5,046 und 5,040, also im Mittel zu 5,034 gefunden. Härte = $4\frac{1}{2}$ zwischen Flussspath und Apatit. Das Pulver war schwarz mit einem Stich ins Braune, der wohl nur von einer geringen Menge eingemengten Volborthits herrührte. Aus der Analyse dieses Minerals leitet CREDNER die Formel: $5 (4 CuO + Mn_2 O_3) + 3 (4 MnO + Mn_2 O_3)$ ab. Die Resultate der Analyse mit den nach dieser Formel berechneten Zahlen verglichen geben:

	Gefunden.	Sauerst.	Berechnet.
Kupferoxyd	42,13	8,50	42,74
Manganoxydul	22,96	5,15	23,06
Baryterde	0,52	0,05	—
Manganoxyd	31,25	9,45	34,20
Kalkerde	0,63		
Vanadinsäure	Spur		
Wasser	0,25		
Rückstand	0,63		
	98,35.		

Ueber dieses Mangankupfererz bemerkt RAMMELSBERG, dass es ein neues und besonders in seiner Beziehung zu den übrigen Manganerzen interessantes Mineral sei. Sein specifisches Gewicht bestimmte RAMMELSBERG zu 4,959 u. 4,977. Nach demselben schmelzen vor dem Löthrohre nur sehr dünne Blättchen an den Kanten. Mit Borax giebt es ein dunkelviolettes, mit Phosphorsalz ein grünes Glas, das beim Abkühlen blau, und in der inneren Flamme kupferroth wird. Salzsäure löst es mit Entwickelung von Chlor. In Wasserstoff geglüht, verliert es 13,50—13,58 p. c., der Rückstand enthält metallisches Kupfer, und entwickelt nun kein Chlor mehr mit Salzsäure, enthält also jetzt Manganoxydul. Die entstandene Lösung enthält alles Mangan und etwa $\frac{1}{3}$ des Kupfers, das Ungelöste ist fast nur metallisches Kupfer. Immer fand RAMMELSBERG Spuren von Vanadin, und übrigens in mehreren Analysen folgende Bestandtheile:

	1.	2.	3.	4.	5.
Baryterde	2,01	3,08	2,71	1,04	1,48
Kupferoxyd	23,73	32,35	34,65	40,02	40,65
Manganoxydul	64,24	56,29	54,72	51,69	52,55
Sauerstoff	8,83	8,58	6,51	n. best.	5,78
Kalkerde	Spur	0,76	Spur	Spur	Spur
	98,81	99,06	98,59		100,46.

Von diesen Analysen stimmen nur 2. u. 3., ferner 4. u. 5. mit einander, letztere beiden auch mit CREDNER's überein, wiewohl sehr reines Material ausgesucht war.

Die in 2., 3. u. 5. angegebenen Sauerstoffmengen sind diejenigen, welche durch Glühen des Minerals in Wasserstoffgas, nach Abzug der für das Kupferoxyd erforderlichen, sich ergeben. Vergleicht man nun die Sauerstoffgehalte des Manganoxyduls in obigen Analysen,

so scheint sich unzweifelhaft zu ergeben, dass das Mangan als Oxyd Mn_2O_3 in dem Minerale enthalten ist. In den beiden letzten Analysen, die mit dem reinsten Material angestellt wurden, ist das Sauerstoffverhältniss des Kupferoxyds (Baryts) zu dem des Manganoxyds am einfachsten; sie waren mit dem reinsten Material angestellt. Jene Werthe verglichen, sprechen dafür, dass das Mineral eine Verbindung von 2 At. Manganoxyd mit 3 At. Kupferoxyd (Baryt) ist = 3 CuO + 2 Mn_2O_3. Diese Formel fördert 42,85 CuO u. 58,15 Mn_2O_3 = 51,39 MnO + 5,76 O. Diese Verbindung scheint in den weniger reinen Theilen mit Manganoxyd gemischt zu sein.

Da dieses Mineral ebenso wenig Mangankupfer wie Kupfermangan genannt werden kann, so giebt Rammelsberg demselben den Namen Crednerit. (*Poggend. Ann. Bd. LXXIV. S. 546—562.*)

Zusammensetzung einiger Minerale, nach A. Genth.

Der Baulit, ein isländisches, von Forchhammer mit diesem Namen belegtes Mineral, zeigte sich in Proben, welche Bunsen aus Island mitbrachte, klino-rhombisch krystallisirend. Sein Bruch ist uneben, ins Muschelige. Härte 5,5—6. Spec. Gew. bei 6° = 2,656. Er ist wasserhell, weiss; durchsichtig bis durchscheinend und hat Glasglanz. Vor dem Löthrohre schmilzt er in sehr dünnen Splittern zu einem klaren Glase; mit Borax und Phosphorsalz giebt er klare Gläser; im Phosphorsalzglas schwimmt ein Kieselskelett. In Chlorwasserstoffsäure löst er sich nicht.

Dieses Mineral kann unter die allgemeine Formel $\dot{R}O, 2\ SiO_3 + Al_2O_3\ 6\ SiO_3$ aufgenommen werden, wonach es, wie es schon Berzelius gethan hat, als ein Feldspath angesehen werden kann, der doppelt so viel Kieselerde enthält, wie der Orthoklas.

Die procentische Zusammensetzung des Baulits ist nämlich:

	I.	II.	Sauerstoff.	
Kieselsäure	—	80,23	42,46	
Thonerde	12,08	11,34	5,30	
Kalkerde	0,95	1,46	0,32	
Talkerde	Spur	—	—	
Manganoxydul	Spur	—	—	1,74.
Natron	2,26	—	0,58	
Kali	4,92	—	0,84	

Vom Phillipsit sind verschiedene, aber sehr abweichende Analysen vorhanden. Genth hat den vom Stempel bei Marburg, der schon früher von L. Gmelin und von Köhler untersucht wurde, nochmals der Analyse unterworfen. In Folgendem sind die Resultate dieser Analysen zusammengestellt, I. II. III. beziehen sich auf das Marburger, IV. auf ein Anneroder Mineral:

	I. L. Gmelin 1.	I. L. Gmelin 2.	II. Genth.	III. Köhler.	IV. Wernekink.
Kieselerde	48,51	48,02	48,47	50,445	48,36
Thonerde	21,76	22,61	21,11	21,783	20,20
Eisenoxyd	0,99	0,18	0,24	—	0,41
Kalk	6,26	6,56	6,97	6,500	5,91
Natron	—	—	0,63	—	Baryt 0,46
Kali	6,33	7,50	6,61	3,949	6,41
Wasser	17,23	16,75	16,62	16,815	17,09
	100,38	100,62	100,35	99,492	98,64.

Der **Chabasit** von Annerode ist kürzlich (s. dies. Jahrg. S. 540) von ENGELHARDT analysirt. GENTH betrachtet diesen Chabasit, ferner den **Chalcedon**, den **Bol**, **Phillipsit**, **Faujasit** des Anneröder Basaltes als Zersetzungsproducte dieses Basaltes. Für den Chabasit berechnet GENTH die Formel $3\,(CaO,\ NaO,\ KO) + 2\,SiO_3 + 3\,(Al_2\,O_3\ Si\ O_3) + 18\ HO$ aus folgenden Resultaten:

		Sauerstoff	
Kieselsäure	47,00	24,87	
Thonerde	19,71	9,21	9,26
Eisenoxyd	0,15	0,05	
Kalkerde	10,63	3,04	3,26
Natron	0,65	0,16	
Kali	0,33	0,06	
Wasser	22,29	19,81	
	100,76.		

Der **Eisenmulm** von der Grube „Alte Birke" bei Siegen ist eine schwarze, stark abschmutzende pulverige Masse, die vom Magnete stark gezogen wird. Diese Masse hat, wie sich aus nachstehenden Zahlen ergiebt, die Zusammensetzung eines Magneteisens, in dem die Hälfte des Eisenoxyduls durch Manganoxydul vertreten ist $= (MnO,\ FeO)\ Fe_2\ O_3$.

	I.	II.	III.	Sauerstoff I.	Sauerstoff II.	Sauerstoff III.	
Eisenoxyd	66,71	—	65,68	20,01	—	19,70	
Eisenoxydul	—	13,65	14,09	—	3,03	3,13	6,80
Manganoxydul	17,11	17,62	16,25	3,85	3,96	3,65	
Kobaltoxyd	—		Spur	—	—	—	
Kupferoxyd	Spur	Spur	0,09	—	—	0,02	
Kohlensäure			Spur				
Wasser			Spur				
Sand etc.	1,34	1,57	2,34.				

Ein **Speisekobalt** von Riechelsdorf, der in fast zollgrossen Krystallen, Combinationen vom Würfel u. Octaëder, mit untergeordneten Flächen vom Rhombendodecaëder, vorkommt, zeichnet sich durch einen hohen Nickelgehalt aus. Eine von GENTH und SARTORIUS ausgeführte Analyse ergab: 0,94 p. c. Schwefel, 73,53 Arsenik, 2,24 Eisen, 14,06 Nickel, 9,17 Kobalt, Spuren von Kupfer = 99,94 p. c.

Nimmt man an, dass der Schwefel mit einem Theile des Eisens als Schwefeleisen verbunden ist, und zieht demgemäss 1,76 p. c. Schwefelkies von der Analyse ab, so bleiben 73,53 p. c. Arsenik, 1,42 Eisen, 14,06 Nickel u. 9,17 Kobalt.

Uranit findet sich im Siebengebirge, in den Hornsteinen des Trachyts, welche zuweilen Holztextur zeigen, ohne Holzsteine zu sein, als grosse Seltenheit in kleinen citronengelben quadratischen Blättchen. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI. S.* 270—280.)

Ueber einige chlorhaltige Derivate von Benzoësäure, von Ed. Saint-Evre.

Vor einiger Zeit hat St. Evre (s. dies. Jahrg. S. 62) bei der Untersuchung der Producte, welche die organischen Säuren mit 4 At. Sauerstoff geben, wenn die Lösungen ihrer alkalischen Salze bei Gegenwart von vielem überschüssigen Alkali mit Chlor behandelt werden, gefunden, dass unter solchen Umständen aus Benzoësäure eine chlorhaltige neue Säure entstand, indem 2 At. Kohlenstoff austraten und 1 At. Chlor durch Substitution dazutritt. Sie hat demnach in den üblichen Aeq. die Formel C_{12} H_5 Cl O_4 (nach St. Evre C_{24} H_{10} Cl_2 O_4). Diese Säure nennt der Verf.:

Monochlor-Niceinsäure (*Acide nicéique monochloré*). Sie schmilzt bei 150° und siedet bei 215°, hat im geschmolzenen Zustande ein spec. Gewicht von 1,29 und bildet prismatische blumenkohlartig angehäufte Krystalle. Ihrer Zusammensetzung nach ist sie die chlorhaltige Säure, deren Aldehyd nichts Anderes als Laurent's Phenylhydrat ist.

Die Analysen des Silber-, Baryt-, Ammoniaksalzes, des Aethers und des Amids dieser Säure bestätigen obige Formel. Bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure liefert sie zwei Producte, nämlich die

1) Nitrochlorniceinsäure, C_{12} H_4 N O_4 Cl O_4 (*Acide chloronicéique nitrogéné*), und

2) eine Säure, C_{10} H_4 NO_4 Cl O_4, welche als eine der Citraconsäure C_{10} H_6 O_8 isomere Verbindung, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch Chlor, ein anderes durch Stickstoff vertreten ist, angesehen werden kann.

Der Chlorniceinsäureäther hat die Zusammensetzung C_{12} H_3 Cl N O_4 O_3, C_4 H_5 O.

Chloronicèn u. Paranicèn. Destillirt man chlorniceinsauren Baryt oder Chlorniceinsäure mit überschüssigem Kalk oder Baryt, so geht Anfangs eine Flüssigkeit über, diese hört nachher auf, sich zu erzeugen, und wenn man dann noch mehr erhitzt, so erhält man secundäre Producte. Es geht ein Körper über, der sich im Retortenhalse zu einer festen Masse verdichtet, und in der Retorte findet man eine verkohlte Masse. Man muss sich hierbei daran erinnern, dass Hofmann, indem er aus Chloranilin das Anilin wieder-

herstellte, und P. Thénard, als er verschiedene Chloräther über schwach rothglühenden Kalk leitete, ähnliche Producte erhalten haben. Es bilden sich zwei Kohlenwasserstoffe, der eine (*Chloronicèn*) ist flüssig und hat die Zusammensetzung C_{10} H_5 Cl, der zweite (*Paranicèn*) ist fest und von der Zusammensetzung C_{20} H_{12}; der erstere ist, wie die Formel ausweist, chlorhaltig, der zweite nicht. Der eine wie der andere, nach dem Zinin'schen Verfahren behandelt, liefert das ihm entsprechende Alkaloid. Mit den diesen beiden Körpern angehörigen Producten bilden sie folgende zwei Reihen:

I. Chlornicèn, C_{10} H_5 Cl. Eine bei 292—294° siedende Flüssigkeit von 1,141 spec. Gew. bei 10°. Die gefundene Dichte ihres Dampfes ist = 7,25 (berechn. = 6,98 für 2 Vol. Dampf).

Nitrochlornicèn, C_{10} H_4 NO_4 Cl. Lange seidenglänzende Nadeln, in Weingeist und Aether löslich.

Chloronicin, C_{10} H_6 NCl. Ein festes Alkaloid, in Aether, in verdünnter und kalter Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Oxalsäure löslich, durch Ammoniak und andere Basen fällbar ohne alkalische Reaction, unter Einfluss des Lichtes an der Luft sich zersetzend.

Salzsaures Chloronicin, C_{10} H_6 Cl N, Cl H. Zarte Prismen, in Wasser leicht mit goldgelber Farbe löslich. Diese Lösung wird durch Gerbsäure, Quecksilberchlorid und Platinchlorid gefällt. Es verändert sich an der Luft. Es reagirt wie alle seine löslichen Salze sauer. Andere Salze sind noch das essigsaure = C_{10} H_6 Cl N, C_4 H_4 O_4, die Platinverbindung: C_{10} H_6 Cl N, Cl H, Pt Cl_2.

II. Paranicèn, C_{20} H_{12}. Ein fester Kohlenwasserstoff, in breiten hellgelben Blättchen krystallisirend, löslich in Aether und Weingeist. Sein spec. Gew. = 1,24. Er siedet bei 365°. Seine Dampfdichte, bestimmt bei 383° am Luftthermometer = 4,79 (gefunden) = 4,62 (berechnet) für 4 Vol. Dampf.

Nitroparanicèn, C_{20} H_{11} NO_4. Nadelförmige hellgelbe Krystalle.

Paranicin, C_{20} H_{13} N. Ein festes Alkaloid, ohne alkalische Reaction, löslich in Aether, weniger veränderlich als das vorige. Es bildet mit verdünnter Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure lösliche Salze, die durch Ammoniak in gelben Flocken gefällt werden.

Salzsaures Paranicin, C_{20} H_{13} N, Cl H. In Wasser sehr leicht lösliche octaëdrische Krystalle. Dieses giebt mit Platinchlorid wiederum das Doppelsalz: C_{20} H_{13} N, Cl H, Pt Cl_2. (*Compt. rend. T. XXVII. p.* 437—439.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Agrostemmin, von H. Schulze. Das Agrostemmin ist vorzugsweise in den Schalen der Samen von *Agrostemma Githago*, wie es scheint auch im Inneren der Kerne in geringer Menge enthalten. Es kann mit kochendem Wasser, besser mit Weingeist von 40° Richt., der mit Essigsäure angesäuert wurde, ausgezo-

gen werden. Die nach dem letzteren Verfahren erhaltene Tinctur wird nun mit gebrannter Magnesia gekocht. Das Agrostemmin wird hierbei durch die Talkerde gefällt, und kann aus dem abgesetzten und gesammelten Niederschlage mit Weingeist ausgezogen werden.

Das durch Umkrystallisiren gereinigte Agrostemmin bildet gelblichweisse Blättchen, die bei wenig erhöhter Temperatur schmelzen. Es ist in Wasser schwerer, leicht in Weingeist löslich, reagirt deutlich alkalisch, und neutralisirt die Säuren, indem es krystallisirbare Salze bildet.

Agrostemmin-Platinchlorid ist krystallinisch-rothbraun, das entsprechende Goldchloriddoppelsalz bildet körnige gelbliche Krystalle. Gerbsaures Agrostemmin ist ein schmutzig grauer Niederschlag, das schwefelsaure krystallisirt gut, das phosphorsaure bildet einen voluminösen Niederschlag. Das arsenigsaure ist in heissem Wasser und Weingeist leicht löslich. Mit kaustischem Kali gekocht entwickelt es Ammoniak, worauf Säuren aus der Lösung weisse Flocken fällen. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit erst purpurn, dann unter Ausscheidung von Kohle schwarz. (*Arch. d. Pharm.* 2. *R. Bd. LVI. S.* 163—165.)

Zusammensetzung des salzsauren Strychnin-Cyanquecksilbers, v. Dietz u. Brandis. Der Niederschlag, der beim Vermischen der Lösungen von salzsaurem Strychnin und Cyanquecksilber entsteht, hat die Formel: $C_{44} H_{24} N_2 O_4$, $H Cl + 4 Hg Cy$. Das Salz scheidet sich aus den heissen Lösungen erst nach deren Erkalten, meistens in farblosen, perlmutterglänzenden, rechtwinklig vierseitigen Tafeln aus. Man fand bei der Analyse 34,76 Kohle und 45,25 Quecksilber, was der obigen Formel entspricht. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI. S.* 268—270.)

Ueber das Vorkommen einiger Säuren im Pflanzenreiche, von H. Kraemer. In dem von den Blüthen der *Achillea millefolium* abdestillirten Wasser hat Kraemer Metacetonsäure, in dem bei der Destillation des Kümmelöls mit übergehenden Wasser Essigsäure und Ameisensäure gefunden. (*Arch. der Pharm.* 2. *R. Bd. LIV.* S. 9—15.)

Pharmacie.

Ueber die Zubereitung des ostindischen Opiums für den chinesischen Markt, nach Dr. Butter; aus dem *Journ. of the Asiatic Society. Bd.* 5. *p.* 165; mitgetheilt von Th. Martius.

Es ist die Hauptaufgabe der Bengal'schen Opium-Agentschaft, ein dem eigenthümlichen Geschmacke der Chinesen entsprechendes Opium zu liefern. Diese Nation beurtheilt die Opiumsorten lediglich nach der Menge des Extractes, das man mittels heissen Wassers aus dem Opium auszieht, und nach der Stärke des Geruchs, den es verbreitet, wenn es getrocknet aus Pfeifen geraucht wird. Es kommt daher im Grunde darauf an, das Opium so zu bereiten, dass es von seinen ursprünglichen physikalischen Eigenschaften und von sei-

ner Löslichkeit in Wasser so wenig als möglich verliert. Hierin liegt es, dass man das Benares-Opium auf dem chinesischen Markte sehr hoch, und das Bahar- (Patna-), Malva- und türkische Opium so niedrig bezahlt. Von letzterem enthält eine gleiche Menge grössere Quantitäten des narkotischen Stoffs, weil es aber dicker ist und das Bahar- und Malva-Opium weniger sorgfältig zubereitet wird, so geben sie ein Extract, das in Quantität und Vollkommenheit des Geschmackes dem Benares-Opium nachsteht.

Der Verf. behandelt zunächst die Frage, wie man den ganzen Process der Opiumgewinnung von der Aussaat bis zur Verpackung zu leiten habe, um die natürliche Schmackhaftigkeit und Auflöslichkeit desselben vor jeder Beeinträchtigung zu schützen.

Abgesehen von dem Einflusse der Beschaffenheit des Bodens, weil in dieser Hinsicht die Wahl und Controle vor der Hand beschränkt ist, hat man die Aufmerksamkeit vorzugsweise auf die Behandlung des Opiumsaftes zu richten, so lange sich derselbe in den Händen der Arbeiter (Koeris) befindet. Der Verf. ist nun der Meinung, dass es am besten sein würde, grosse Quantitäten des Opiumsaftes, so wie er eben aus der Kapsel ausfliesst, in luftverdünnten Räumen, nach Art des Eindampfens des Zuckersyrups bei der Zuckergewinnung, einzudicken. Ein solches Verfahren müsste bei einem Opiumfreihandelssysteme auch commerciell vortheilhaft, unter einem Systeme des Alleinhandels jedoch, so wie es jetzt besteht, möchte es unausführbar, immerhin aber das Ziel sein, nach dem man in der Verbesserung der Opiumbereitung zu streben hat.

Um die Art und Weise der Wirksamkeit dieses Verfahrens auf eine möglichst annähernde Weise und einem anderen jetzt ausführbaren Wege zu erzielen, ist es vor Allem nothwendig, dass der Mohnsaft zur Zeit des Einsammelns nur ein Minimum von Wasser enthalte, damit das Eindicken nachher in der kürzesten Zeit geschehen könne.

Unter allen Umständen, welche überhaupt auf die Beschaffenheit des Opiums von grossem Einflusse sind, wirkt noch besonders einer, und zwar in solcher Weise, dass man ihn niemals willkürlich abändern kann, mit: es ist dieses der Thau, der die angeritzte Mohnkapsel beschlägt. Man hat die Erfahrung gemacht, dass, wenn Windströmungen oder trübe Witterung die Thaubildung hinderten, die ungefähr Mittags vorher in die Kapsel gemachten Einschnitte durch den Saftausfluss, welcher unmittelbar auf den Schnitt folgte, geschlossen worden waren, und die erhaltene Quantität Opiums gering war.

Wenn im Gegentheile der Thau stark ist, so wäscht er die Wunden an den Kapseln aus und erleichtert so den Ausfluss der Milch, welche dann bei starkem Thau im Stande ist, von der Kapsel ganz herabzutropfen und so verloren geht. Aber wenn der Thau in mässiger Menge fällt, so kann sich der Milchsaft durch Ausdünstung verdichten und sich in unregelmässige Streifen sammeln (durchschnittlich ein Gran festes Opium aus jedem vierfachen Einschnitte), wel-

che bei Betrachtung gegen die Aussenfläche hin grössere Festigkeit und eine rosenrothe Farbe zeigen, während die innere halbflüssig und röthlichweiss ist. Diese Ungleichheit der Consistenz veranlasst den sogenannten rothen Opiumtropfen (*Grain of ram Opium*), von welchem im Folgenden sogleich weiter die Rede ist.

Es ist nämlich beim Einsammeln der Tropfen dieses halbtrocknen Saftes sehr leicht geschehen, dass der Thau, der in der Frühe des Tages, wenn zu dieser Zeit das Opium gesammelt wird, sich dem Opium beimischt, und indem er 1) die Verdickung des Saftes erschwert, 2) den Saft in zwei Haupttheile, in den in Wasser löslichen und unlöslichen spaltet, schädlich einwirkt.

Fehler dieser Art, durch Einmischen des Thaues in das Product, geschehen nun noch immer durch die Unaufmerksamkeit der Arbeiter, welche sogar noch oft die Gewohnheit haben, ihre Schabmesser mit Wasser zu benetzen, das sich dann dem Opium noch beimischt. In Malva wird zu diesem Ende, und zwar zu noch grösserem Nachtheile, Oel angewandt.

Eben bei solchem Safte findet man durch nähere Prüfung, dass er sich in zwei Theile gesondert hat, in einen flüssigen und einen massenhaften. In letzterem ist der grössere Theil vom Harz, Gluten, Kautschuk und andere weniger lösliche Opiumtheile mit etwas doppelt mekonsaurem Morphium enthalten. In dem ersteren sind dagegen Gummi, Harz und viel mekonsaures Morphium und ein Farbstoff enthalten, der am Lichte sehr schnell eine tief rothe oder schwarzbraune Farbe annimmt.

Viele Arbeiter pflegen diese Flüssigkeit in einem engen Gefässe auszutrocknen und unter dem Namen „Pasewá" um den halben Opiumpreis an die Bengalische Agentschaft zu verkaufen, wo sie dann als Lewá (eine Paste zur Blattumhüllung der Opiumkuchen) verbraucht wird. Andere mischen die auflösliche Masse, nachdem sie säuerlich und schwärzlich geworden ist, mit der mehr consistenten Masse des Opiums und bringen das Ganze als solches Gemisch in den Handel. Wo dieses bemerkt wird, müssen sie eine Geldstrafe (*Battá upon Paséwá*) bezahlen, die nach Verhältniss der von den Opiumprüfern gefundenen Pasewá-Menge regulirt wird, und das einzige Mittel ist, diesem verderblichen Verfahren der Arbeiter Einhalt zu thun, da die Beamten (*Gomáshtás*) nur schwer zu der Nothwendigkeit, ihre Arbeiter zu beaufsichtigen und sie an eine bessere Behandlung des Opiums zu gewöhnen, zu bewegen sind. Die verbreitete Meinung, jedes Opium müsse gähren, ist irrig, sie ist nur dadurch veranlasst, dass der Bengalischen Agentschaft in der That ein so dünnes Opium überliefert wird, dass es allerdings stets in Gährung übergeht.

Früher waren die Beimischungen von Pasewá in dem nach Benar kommenden Opium so bedeutend, dass es nöthig wurde, solches Opium in irdene, unten mit einer Oeffnung versehene Gefässe aufzuschichten, um demselben, so viel als möglich, durch Entziehung der schwärzlichen Flüssigkeit, ein besseres Ansehen zu geben. In

den letzteren Jahren sind in dieser Beziehung übrigens bedeutende Verbesserungen gemacht.

Pasèwá im reinen und concentrirten Zustande ist ein klebrigen, dunkler, röthlichbrauner und in dünnen Platten durchsichtiger, schmieriger Körper. Seine gleichartig physikalische Beschaffenheit verhindert ihn, jenes Ansehen von Festigkeit zu erhalten, welches gewöhnliches Opium zeigt. In ersterem sind alle Bestandtheile in einem Zustande wirklicher chemischer Verbindung mit dem darin enthaltenen Wasser, während bei letzterem viele der Bestandtheile blos in einem Zustande mechanischer Mengung sich befinden, ein Umstand, wodurch dieser ein Ansehen von Festigkeit gewinnt, welches weit über dem Verhältnisse zu den wirklich darin enthaltenen festen Stoffen steht. Deshalb sind Pasèwá und pasèwáhaltendes Opium weniger consistent und erscheinen daher dem unerfahrenen Beschauer weit mehr Wasser haltend als reines Opium von wirklich gleicher Dicke. Dieser Umstand ist die Quelle vieler Verlegenheiten für alle diejenigen, welche zum ersten Male die wirkliche Dicke oder die festen Bestandtheile verschiedener, mehr oder weniger Pasèwá haltender Opiumsorten nach deren Consistenz zu schätzen versuchen. Das einzige Mittel, mit ziemlicher Genauigkeit sich Kenntniss in der Schätzung der Consistenz des Opiums zu erwerben, sind eigene Versuche.

Die Bestandtheile der Pasèwá befinden sich in einem Zustande chemischer Verbindung und ein langsamer Zusatz von Wasser ändert hieran nichts, dagegen trennt sich Pasèwá bei raschem Zusatze von Wasser sogleich in zwei Theile: eine dunkel gefärbte Flüssigkeit, welche Gummi, Farbstoff und doppelt-mekonsaures und essigsaures Morphium enthält, und in ein hell gefärbtes Pulver, bestehend aus Harz, etwas Gluten und einem kleinen Theile Kautschuk. Wenn man daher aus Pasèwá oder geringerem Opium „Lewá" machen will, so sollte die nöthige Quantität Wasser langsam zugefügt und jede Portion sorgfältig gemischt werden, ehe von Neuem zugegossen wird. Neues Opium wird ebenfalls in seine Bestandtheile zerlegt, wenn Wasser plötzlich hinzugegossen wird. Fügt man aber das Wasser langsam dazu und mischt vollständig, so wird das gallertartige Opium es absorbiren. Der rasche Zusatz von Wasser vernichtet dagegen den gallertartigen und klebrigen Charakter des Opiums. Zu einem gewissen Grade, unter 80 p. c., eingedicktes Opium verliert die Kraft, Wasser ohne Zersetzung zu absorbiren, und kann nicht mehr in den gallertartigen Zustand gebracht werden. Es ist möglich, durch Beimischung von 30 Theilen Wasser auf 70 Th. trocknes Opiumpulver, eine Verbindung zu Wege zu bringen, welche die Consistenz und andere physikalische Eigenschaften von frischem Normalopium besitzt; aber die Mischung hat wenig Consistenz und man findet darin unlösliche Theile, welche die Kraft, mit Wasser eine Verbindung einzugehen, verloren haben. Indessen bleibt nun die Dicke unverändert die des Normalopiums, das man auch **Standardopium** nennt, weil dieses den Dickegrad hat, welchen die Bengal'sche Agentschaft verlangt, um dafür den vollen Preis zu

zahlen, welchen das Gouvernement festgesetzt hat. Opium geringerer Dicke unterliegt einer Strafe (*batta upon consistence*). Das so eben Mitgetheilte sollte praktische Anwendung bei Anfertigung des Lewà und zur Herstellung eines gewissen Dickegrades für Opium finden. Dieser Dickegrad sollte für ersteren auf 66—67 p. c., für letzteren auf 70—72 p. c. limitirt werden, weil mit jedem Grade Dicke darüber die Auflöslichkeit in steigendem Verhältnisse gemindert wird.

Bei den mancherlei in neuerer Zeit über den vorliegenden Gegenstand aufgestellten Ansichten hebt der Verf. noch die Frage hervor, ob es möglich sei, das Opium so zu trocknen, wie es von Dr. PREVITTE in Calcutta mit der Milch ausgeführt ist, d. h. so, dass es an der Vertheilbarkeit seiner Bestandtheile in Wasser bis zur äussersten Feinheit nichts verliert. In kühlem Schatten und vor Staub geschützt möglichst schnell eingetrockneter Mohnsaft zeigt, wenn er bis zu einem Wassergehalte von 30 p. c. eingedickt wurde, eine röthlichbraune Farbe, ist in dünne Schichten ausgebreitet durchsichtig, gallensteingelb und von körnigem Gefüge. Mit einem Messer in Schichten geschnitten, zeigt er einen scharfen Rand ohne Fäden zu ziehen und ist zitternd wie Erdbeeren-Conserve. Er hat bedeutende Klebrigkeit und eine Hand voll davon wird nicht gleich herabfallen, wenn die Hand für einige Secunden umgewendet wird. Sein Geruch ist der reine, eigenthümliche des Opiums, stark und nicht unangenehm. In diesem Zustande nennt man ihn „Standard-" oder „Awwal-" Opium.

Wenn hingegen der Saft, statt so der Luft ausgesetzt zu werden, nachdem er gesammelt ist, in tiefe Gefässe gebracht wird, welche die Verdunstung hindern, so hat eine Probe von 60 p. c. Gehalt anscheinend die Consistenz des 70procentigen Normal- (Standard-) Opiums. Aber bei näherer Prüfung wird man finden, dass diese anscheinende Festigkeit nur Täuschung ist, welche von der mechanischen Constitution der Masse herrührt. Wenn solches Opium in einem Mörser gerieben wird, so verschwindet diese trügerische Consistenz. Behält das Opium das Ansehen der unregelmässigen Thränen (Tropfen), so wird es „Kacha" oder r o h e s O p i u m genannt. Wenn diese in kleine Stücke gebrochen werden, so nennt man sie bei einem Gehalte von 50 + 70 p. c. trockner Substanz „Pacca" oder g e r e i f t e s O p i u m.

Verfälschungen des Opiums kommen von Seiten der Arbeiter nicht so leicht vor, nur liefern sie das Opium zuweilen zu dünn ab, was ihnen aber, wo es vorkommt, nur zum Nachtheile gereicht, da das Opium in solchem Zustande leichter gährt und schlecht wird, was dann eine Qualitätsstrafe (*batta of quality*) für die Arbeiter nach sich zieht. Uebrigens ist es unmöglich, dass sich selbst überlassenes Opium an der Luft während der trocknen Zeit der heissen Winde auf der geringen Dicke von 50—60 p. c., wie es gegen Ende der Jahreszeit nach Ghazipur gebracht wird, stehen bleibe; man muss daraus schliessen, dass künstliche Mittel angewendet wurden, um es

in diesen Zustand zu bringen; entweder durch öfteres Zugiessen von Wasser, oder durch Eingraben in feuchte Erde, welches manchmal vorgeblich zur Sicherheit geschehen soll. Erfolgt diese unzweckmässige Behandlung, so erleidet das Gluten in geringerem oder grösserem Maasse einen Fäulnissprocess; die Opiummasse bedeckt sich zuerst mit Schimmel und bekommt eine dunkle „gelblich-graue" Farbe und eine teigige Consistenz, in welcher jede Spur von Durchsichtigkeit und Körnern verschwindet. Der Geruch wird virös, sauer und zuletzt stinkend. In diesem Zustande muss nun das so verschlechterte Opium als zur Zubereitung untauglich erklärt und vernichtet werden, und den Erzeugungswerth büssen die Koeris. Aus dem flüssigen Zustande, in dem diese ihre Waare zuweilen zum Verkaufe bringen, scheint hervorzugehen, dass sie glauben, jeder Tropfen Wasser, den sie beimischen, müsse sich in Opium verwandeln, zuweilen scheinen sie selbst zu glauben, dass zu viel Wasser beigemischt worden sei, dann ist ihr einziges Mittel, das Ueberflüssige durch Kochen zu entfernen, ein Verfahren, welches dem Producte eine schwärzliche, verkohlte, leicht kenntliche Beschaffenheit giebt.

Zu den Betrügereien, die aber, wie vorhin erwähnt, nur selten vorkommen, gehört das Verfahren, die auflöslichen und werthvolleren Theile des Opiums auszuwaschen und die übrige Masse zum Verkauf zu bringen. Bei dieser Operation verliert das Opium seine Durchsichtigkeit und die röthliche Farbe, seine Klebrigkeit geht verloren, und es hängt sich nicht an die Hand, wie gutes Opium, und ohne weiter zu prüfen, kann schon an diesen Merkmalen die Fälschung erkannt werden. Andere Verfälschungsmittel sind Sand, welcher thoniger Lehm, Zucker, der das Opium leicht in Gährung versetzt, Kuhdünger, ferner die breiartige Masse des Stechapfels und der gummiharzige Saft des Bél. oder der Bengal'schen Quitte. Diese beiden letzteren Verfälschungen sind schwierig zu entdecken, wenn sie nicht in so grosser Menge beigemischt werden, dass sich die Farbe und der Geruch des Opiums ändert. Von der Datúrâ (wahrscheinlich der Datúrâ Metel) findet man in jenem Falle zuweilen Samen beigemengt. Eine sonderbare, aber nicht ungewöhnliche Fälschungsweise ist das Beimengen von gestossenem Mohnsaamen. Malva-Opium wird noch öfters mit Oel verfälscht, welches leicht getrennt werden kann, wenn man das Opium in Wasser auflöst. Da übrigens das Oel immer in einem ranzigen Zustande ist, so ist es durch seinen Geruch und durch das glänzende Ansehen, welches es dem Opium verleiht, leicht zu entdecken.

Bei längerem Einflusse der Sonnenhitze unterliegt die Textur des Opiums einer merklichen Veränderung durch die Umwandlung eines Theils seines Glutens in eine Art Leim. Seine Compactheit und die Eigenschaft, scharfe Ränder zu formen, wenn man es mit einem Messer schneidet, verschwindet, und es zieht sich in lange Fäden. Diese zwei Verschiedenheiten der Massen sind namentlich bei den Boehár- und Benares-Opiumkuchen bemerklich, da erstere bei dem Verfahren des Kuchen-Trocknens der Sonne ausge-

setzt werden, letztere aber nicht. Diese Verschiedenheit in der Behandlungsweise verursacht auch eine Verschiedenheit in den hygrometrischen Eigenschaften der Kuchen der beiden Agentschaften. Die Boehár-Kuchen bekommen eine schnellere, aber weniger haltbare Härte als die Benares, weshalb sie in der Regenzeit einer Aufweichung und dem Verluste ihrer Gestalt mehr als die Benares unterworfen sind. Den unmittelbaren Grund dieser Differenz kann man leicht erkennen, wenn man eine sorgfältige Zertheilung der Umhüllung mit einem scharfen Messer vornimmt. Man wird hier finden, dass in der Benares-Umhüllung die Lewá von dem Blatte (*petals*) sichtlich getrennt, dunkelfarbig und klebrig bleibt; während sie bei dem Boehár grossentheils von den Blättern absorbirt wurde, die augenscheinlich in genauester Verbindung mit einander sind, so dass die Lewá nicht mehr unterschieden werden kann, da die Verbindung durch hygrometrische Veränderung der Atmosphäre weit leichter vor sich geht, als dies bei den fest anhängenden Blattschichten und der Lewá, welche die Benares-Kuchen umgiebt, der Fall ist.

Bei der Prüfung der Opiumkuchen muss man zuerst auf die Art und Weise achten, wie sich die beiden Hälften beim Oeffnen derselben trennen. Bei dem Boehár wird man finden, dass sie ihre Compactheit beibehalten, während sich die Benares in Fäden ziehen werden. Dann muss der Geruch aufmerksam beobachtet und untersucht werden, wie er unmittelbar nach dem Oeffnen gewesen, woraus man am sichersten über den Zustand der Erhaltung des Opiums schliessen kann, da rein narkotischer oder säuerlicher Geruch der wahrnehmbarste ist. In dieser Hinsicht wird im Durchschnitte das Benares besser als das Boehár befunden werden. Ferner muss die Oberfläche des Opiums untersucht und die Färbung und Schattirung, sowohl bei auffallendem als durchfallendem Lichte, beobachtet werden; ebenso die anscheinend sichtbar vorhandene Quantität Pasewá, wenn solche gegenwärtig sein sollte, was übrigens bei Boehár-Opium fast immer der Fall ist, wo es als eine dunkelglänzende Flüssigkeit in kleinen Zellen auf der Oberfläche des Opiums erscheint. Da die Tiefe der Farbe bei Opium in Kuchen von der in ihm befindlichen Quantität Pasewá, oder von dem Grade, in welchem es durch Aussetzung an die Sonne in der Qualität verringert wurde, abhängt, so ist das Opium um so besser, je heller seine Farbe ist.

Der Verf. ist übrigens auch, wie Andere, der Meinung, dass die narkotische Kraft des Opiums nicht blos gewissen Alkaloiden, sondern auch noch einer bis jetzt unbekannten, in Wasser unlöslichen Substanz zukomme.

Irrungen in der Beurtheilung von Producten verschiedener Länder können oft durch die abweichenden Verhältnisse der darin enthaltenen Farb- und Extractivstoffe entstehen, zu welchem Morphin und Narkotin ein bedeutendes Verbindungsstreben haben, indem sie damit unlösliche Verbindungen liefern. Narkotin ist im indischen Opium reichlicher als im türkischen enthalten. Daher rührt der be-

deutende Verlust des Morphiums bei der Reinigung von indischem Opium und die anscheinend und wahrscheinlich wirkliche Geringhaltigkeit in der Qualität, obwohl wir wissen, dass gutes indisches Opium dem türkischen in narkotischer Kraft gleich ist.

Ueber die Prüfungsmethoden des Opiums bemerkt der Verf., dass in Calcutta einzig und allein die von Robiquet angewandt wird. Sollen darnach genaue Resultate erreicht werden, so darf man Anfangs nicht zu viel Wasser zusetzen, man muss die dabei anzuwendende Magnesia zur Rothglühhitze gebracht haben. Man darf das zu analysirende Opium nicht der Sonnenwärme oder einer künstlichen Wärme aussetzen und zum Auswaschen des Morphiums und des Magnesiaüberschusses keinen zu starken Weingeist anwenden. Dagegen soll bei der endlichen Auflösung, vor der Krystallisation der stärkste Weingeist verwendet werden.

Sertürner's Methode ist, wenn es nicht darauf ankommt, das Morphium gesondert darzustellen, sehr nützlich, und giebt unter geübten Händen schnell ziemlich genaue Resultate.

Der Verf. ist der Meinung, dass die Robiquet'sche Methode in Zukunft durch die von W. Gregory ersetzt werde, da sie die wohlfeilste sei, das türkische Opium zu untersuchen, indem sie mehr Morphium liefert und kein Alkohol dabei gebraucht wird. Nach dieser Methode wird das Opium mit Wasser von 30—32° erschöpft, die Auflösung bei niedriger Temperatur concentrirt, mit Ammoniak in schwachem Ueberschusse gefällt, der Niederschlag gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Hierauf zerreibt man den Niederschlag zu Pulver, löst in kaltem Wasser mit Salzsäure, welche bis zu leichtem Ueberschusse nach und nach zugesetzt wird, filtrirt und dampft zur Syrupdicke ein, wonach man beim Abkühlen eine Masse von salzsauren Morphium-Krystallen mit einer dunkelgefärbten Lösung von unkrystallisirbarem salzsaurem Narkotin und einem harzigen Farbestoff erhält. Diese Auflösung wird von den Krystallen durch starkes Pressen zwischen Fliesspapier getrennt und so die Auflösung, Krystallisation und Auspressung ein- oder zweimal wiederholt, worauf man das Salz in weissen, seidenartigen Krystallen erhält, welche 37 Theile Salzsäure und 322 Theile Morphium enthalten und zu einer strahligen Masse vereinigt sind. (*Buchn. Rep.* 3. *R. Bd. I. S.* 51—72. *u. S.* 145—164.)

Kleine Mittheilungen.

Einfache Bereitung von Orangezucker, nach Braevallet. 4 Loth Weinsäure oder Citronensäure werden in 12 Loth frisch gepresstem Orangensafte aufgelöst. Diese Lösung tröpfelt man in einen Zuckerhut von 10 Pfd. Gewicht, dessen Spitze man nach unten gestellt hat. Man lässt den Zuckerhut so lange in dieser Stellung, bis die Flüssigkeit bis unten zur Spitze hinunter gedrungen ist,

was sich leicht aus der Farbe des Zuckers erkennen lässt. Hierauf stellt man den Zuckerhut wieder aufrecht hin und trocknet ihn aus.

Derselben Methode kann man sich bedienen, um die eigenthümlich schmeckenden oder wirkenden Stoffe verschiedener Fruchtsäfte, Tincturen, Balsame, Infusionen etc. auf Zucker zu übertragen. So bereitet man leicht einen Limonen-, Tolnbalsam-, Himbeeressig-, Rosen-, Mentha-, Thee- u. Kaffe-Zucker. (*Journ. de Chim. méd.* 3. *Sér. T. IV. p.* 263—263.)

Ueber Verfälschung des Chinins mit Milchzucker, v. C. Schehdr. Der Verf., Apotheker zu Ratibor, theilt Versuche mit, aus welchen sich ergiebt, dass in jetziger Zeit mit Milchzucher verfälschtes Chinin im Handel vorkommt. (*Archiv d. Pharm.* 2. R. *Bd. LVI. S.* 171—172.)

ANZEIGER.

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Hirschfeld** in Leipzig.

Register
des neunzehnten Jahrganges 1848.

I. Sach-Register.

(Die Ziffern zeigen die Seitenzahlen an.)

II. Autoren-Register.

III. Anzeigen.

Berichtigungen.

S. 46. Z. 7. v. u. statt Zn lies: Zn.O.
S. 46. Z. 8. v. u. statt selensaurem Zinkoxyd lies: selenigsaurem Zinkoxyd.
S. 69. ist die Formel des anacardsauren Silberoxyds um HO zu vermehren, und daher statt der Aeq. $C_{44} H_{30} O_5$, AgO zu schreiben: $C_{44} H_{31} O_6$ AgO.
S. 138. Z. 18. v. o. statt schwefelhaltigen stickstofffreien Choleinsäure lies: schwefel- und stickstoffhaltigen Choleinsäure.
S. 138. Z. 13. v. u. statt schwefelhaltigen stickstofffreien Säure lies: schwefel- und stickstoffhaltigen Säure.
S. 171. ist die Untersuchung über Carbothialdin gemeinschaftlich von Liebig und Redtenbacher, statt von Redtenbacher.
S. 352. Z. 3. v. u. lies —7° statt: —2°.
S. 606. Z. 19. v. o. statt Val-de-Grâce lies: — zu Val-de-Grâce.
S. 889. Z. 18. v. u. statt Säuren lies: Salzsäure.
S. 950. Z. 10. v. u. statt Chlorniceinsäureäther lies: Nitrochlorniceinsäureäther.

Druck von J. B. Hirschfeld in Leipzig.

